

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 957**

51 Int. Cl.:

B01J 31/02 (2006.01)

C07C 68/02 (2006.01)

C07C 68/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.05.2015 PCT/EP2015/059774**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015 WO15169775**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2015 E 15719240 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 3140279**

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

30 Prioridad:

09.05.2014 EP 14167764

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

05.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 764 957 T3

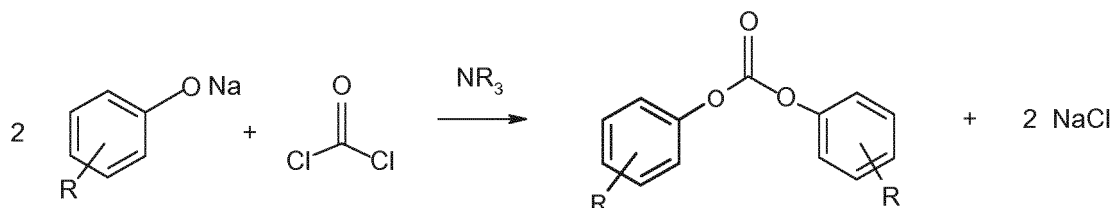
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo a partir de monofenoles y fosgeno o ésteres de arilo de ácido clorofórmico en presencia de al menos una piridina dado el caso sustituida o su sal de clorhidrato como catalizador y su recuperación y devolución al procedimiento. El procedimiento se lleva a cabo al menos en parte en fase líquida sin el uso de disolventes adicionales, separándose y recuperándose el catalizador mediante una cristalización.

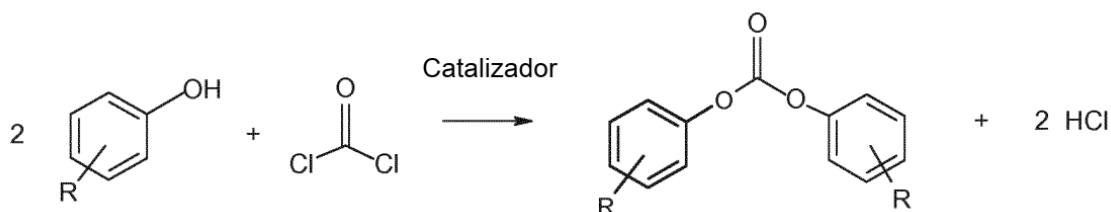
Son conocidos procedimientos para la preparación de carbonatos de diarilo a partir de monofenoles y fosgeno. La preparación de los carbonatos de diarilo (tales como por ejemplo carbonato de difenilo, "DPC") se realiza habitualmente mediante un procedimiento continuo, mediante la preparación de fosgeno y la posterior reacción de monofenoles y fosgeno en un disolvente inerte en presencia de álcali y un catalizador de nitrógeno en la interfase.



La preparación de carbonatos de diarilo, por ejemplo, mediante el procedimiento de interfase, en principio está descrita en la bibliografía, véase, por ejemplo, en *Chemistry and Physics of Polycarbonates*, Polymer Reviews, H. Schnell, volumen 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), pág. 50/51.

A este respecto, según el procedimiento de interfase, los reactantes disueltos en disolventes y agua se hacen reaccionar entre sí. La desventaja de estos procedimientos consiste en la separación mediante destilación del carbonato de diarilo del disolvente y su reprocesamiento, así como en la fase acuosa que contiene cloruro de sodio como producto de desecho, para la que las posibilidades de uso son solo limitadas y que requiere etapas de tratamiento dado el caso muy complejas.

Por ello se han desarrollado procedimientos para la llamada fosgenación directa de monofenoles en los que los reactantes fosgeno y monofenol no se hacen reaccionar en un procedimiento de interfase en presencia de solución alcalina, sino en masa fundida en presencia de catalizadores, preferentemente sin el uso de disolventes adicionales, hasta dar carbonatos de diarilo y cloruro de hidrógeno en vez de cloruro de sodio.



Así, por ejemplo, en el documento US 2.362.865 (A) se describe un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo mediante fosgenación directa de monofenoles a temperaturas de 170 °C a 250 °C usando fenolatos de Al o Ti, no describiéndose sin embargo ninguna devolución del catalizador, y mucho menos un procedimiento de separación.

Tanto en el documento EP 2 371 806 A1 como en el documento EP 2 371 807 A1 se describen también procedimientos para la preparación de carbonatos de diarilo por fosgenación directa de monofenoles a temperaturas de 20 °C a 240 °C usando haluros de metal o fenolatos de metal. Tampoco se ha descrito una devolución del catalizador al procedimiento.

En el documento EP 1 234 845 A se describe también la reacción de monofenoles en masa fundida a temperaturas de 120 °C a 190 °C con un fosgeno particularmente puro. Como catalizadores se usan compuestos que contienen nitrógeno, tales como, por ejemplo, piridina, en cantidades del 0,1 al 10 % en moles con respecto al monofenol empleado. Tampoco esta publicación da ninguna indicación de una devolución del catalizador al procedimiento. La piridina forma con cloruro de hidrógeno una sal poco volátil (punto de ebullición: 222-224 °C), que no se puede destilar sin más. Por lo tanto, la mezcla de reacción se neutraliza según la enseñanza del documento EP 1 234 845 A primero con una solución de hidróxido de sodio, de forma que puede destilarse una mezcla de agua, piridina libre y fenol en exceso.

Además, existe una diversidad de otros derechos protegidos, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 2008/114750 A1, JP 2008-231073 A, JP 2009-114195 A, JP 09-278714 A, JP 09-100256 A, JP 10-245366 A, JP 11-012230 A en los que se describe la reacción de monofenoles en masa fundida con fosgeno hasta dar carbonatos de diarilo en presencia de catalizadores que contienen nitrógeno homogéneamente solubles.

5 En los documentos JP 10-077250 A, JP 09-24278 A y EP 1 234 845 A hay indicios de una posible devolución del catalizador, pero sin detallar una separación concreta del catalizador del producto ni un procedimiento de tratamiento del catalizador con vistas a una devolución. Además, se hace referencia a un suministro de soluciones acuosas, en particular agua y/o solución de hidróxido de sodio, durante la neutralización y el lavado de la mezcla de reacción.

10 El documento US 5 239 106 enseña la separación de carbonato de difenilo de soluciones de reacción que contienen catalizador mediante la cristalización del producto de adición 1:1 con fenol. Sin embargo, en ese documento no se describe ni la separación ni la devolución del catalizador.

El documento EP-A-0 801 053 desvela la recuperación de sistemas de catalizador a partir de soluciones de reacción que contienen carbonato de diarilo por cristalización en suspensión.

15 En ninguna de estas publicaciones hay indicios satisfactorios en cuanto a procedimientos para la devolución del catalizador, tal como por ejemplo piridina, al procedimiento. En particular, después de una etapa de neutralización con solución alcalina acuosa, el catalizador se separa a través de la fase acuosa.

En particular, no existen ejemplos concretos en el estado de la técnica de un procedimiento para separar el catalizador de la corriente que contiene el producto en el que no se produzca la neutralización del clorhidrato con aditivos que contienen agua, como en los documentos citados anteriormente, que conlleva las desventajas descritas anteriormente.

20 Ninguna de estas publicaciones presenta un procedimiento completamente libre de agua y aguas residuales para la preparación de carbonatos de diarilo.

Por lo tanto, los procedimientos conocidos por el estado de la técnica no son suficientes para satisfacer las elevadas exigencias económicas y ecológicas en lo que se refiere a la devolución del catalizador y para garantizar, además, elevadas purzas de los productos, que a su vez son materiales de partida para otros procedimientos químicos.

25 Sin embargo, en un procedimiento técnico deben tenerse en cuenta aspectos económicos. La devolución del catalizador es, a este respecto, uno de los aspectos importantes que deben evaluarse en este punto, porque una exclusión elevada o incluso completa del catalizador significa un daño económico y conduce a una contaminación ambiental indeseada. Las aguas residuales resultantes deben depurarse con una complejidad muy elevada, lo que supone un gran desafío para las depuradoras. En los procedimientos según el estado de la técnica se requiere una gran complejidad técnica para posibilitar la devolución del catalizador o se prevé la expulsión parcial o completa del catalizador. En ambos casos se produce una corriente adicional de aguas residuales.

30 En un procedimiento de fosgenación directa, la provisión de una devolución eficaz del catalizador es de suma importancia. Además, debe evitarse en la medida de lo posible el uso de soluciones acuosas, no solo durante la reacción, sino también durante el tratamiento. Esto se debe a que las aguas residuales que contienen sustancias orgánicas primero tienen que tratarse con gran complejidad y luego desecharse.

Por lo tanto, se planteó el objetivo técnico de desarrollar un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo según el procedimiento de fosgenación directa en la masa fundida de un monofenol prescindiendo de materiales de partida adicionales, tales como solución de hidróxido de sodio y agua, que funcionara de manera económica mediante la reducción de la exclusión de corrientes (purga) y con una calidad constantemente buena de los productos finales.

40 Ahora ha sido descubierto que con el uso de una piridina dado el caso sustituida o una de sus sales como catalizador, la sal de clorhidrato producida, el cloruro de hidrógeno y el carbonato de difenilo se pueden separar por una combinación de destilación y cristalización en suspensión y, a este respecto, se puede obtener un carbonato de diarilo de alta pureza. Preferentemente se prescinde de una neutralización de la solución de reacción o del licor madre y/o la adición de agua. Esto conduce a una conducción del procedimiento especialmente económica y ecológica.

45 Por eso, el objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo, preferentemente carbonato de difenilo, por reacción de un monofenol con fosgeno y/o al menos un éster de arilo de ácido clorofórmico en presencia de al menos una piridina dado el caso sustituida, en forma libre y/o en forma de su sal de clorhidrato sal, como catalizador, en el que

- 50
- a) la reacción se lleva a cabo en un reactor a presiones de 1-50 bar (absoluto),
 - b) la mezcla de reacción se traspasa del reactor a un aparato adecuado para la cristalización en suspensión,
 - c) se induce en el aparato mediante reducción de la temperatura la cristalización en suspensión,
 - d) el cristalizado resultante se separa del resto del licor madre que contiene catalizador,
 - e) el licor madre que contiene catalizador se devuelve al menos parcialmente al reactor de la etapa a).

Preferentemente no se usa una solución acuosa en ninguna de las etapas a) a e).

La reacción en la etapa a) se lleva a cabo preferentemente a temperaturas superiores a 80 °C para evitar deposiciones de los carbonatos de diarilo formados en forma sólida. La reacción de los reactantes puede realizarse tanto a presión normal o a presión ligeramente reducida como a presiones aumentadas de hasta 50 bar (absoluto). Dependiendo de las condiciones del procedimiento, en este caso, el fosgeno puede estar presente en fase condensada o estar disuelto en la fase líquida. Debido a su alta pureza, los carbonatos de diarilo preparados según este procedimiento son particularmente adecuados para la preparación de policarbonatos de alta pureza según el procedimiento de transesterificación en masa fundida a partir de carbonatos de diarilo y bisfenoles.

El cloruro de hidrógeno obtenido en la reacción puede someterse a una o más etapas de purificación, de modo que sea adecuado para múltiples posibilidades adicionales de uso, en particular para oxidaciones electroquímicas o térmicas hasta dar cloro. Este cloro así obtenido puede usarse con monóxido de carbono para preparar fosgeno; el fosgeno obtenido puede emplearse en el procedimiento de acuerdo con la invención.

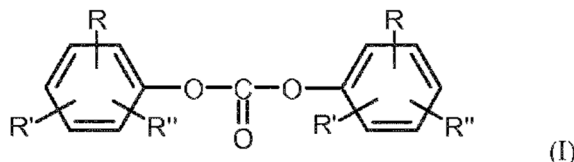
El producto final líquido en las condiciones de reacción se separa en varias etapas de separación, que comprenden las etapas b) a d), de productos secundarios y del catalizador o de su producto de adición de HC1. Después presenta preferentemente un contenido de más del 95 %, preferentemente más del 99,0 %, de forma particularmente preferente más del 99,5 % de carbonato de diarilo y, dado el caso, de fenol. El producto final contiene preferentemente sobre todo carbonato de diarilo. El catalizador usado en la reacción se trata a este respecto de tal manera que puede devolverse al menos en parte a la reacción (etapa e)).

El procedimiento de acuerdo con la invención consiste en las tres secciones del procedimiento:

- I. Reacción que comprende la etapa de procedimiento a),
- II. tratamiento de cloruro de hidrógeno (opcional),
- III. purificación del producto y separación del catalizador por cristalización en suspensión, que comprende las etapas del procedimiento b) a d), devolviéndose el catalizador recuperado al menos parcialmente a la sección I. (etapa e)).

En la sección de procedimiento I), reacción, los reactantes se mezclan en una etapa antepuesta del procedimiento de tal manera que una solución de fosgeno en esencia homogénea está presente en el monofenol fundido; esto puede realizarse, dado el caso, aplicando presiones elevadas a las temperaturas de fusión predefinidas.

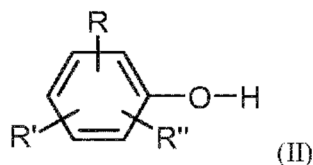
Son carbonatos de diarilo preparados en el marco de la invención preferentemente aquellos de fórmula general (I)



en la que R, R' y R'' independientemente entre sí pueden ser hidrógeno, halógeno o un resto alquilo C₁ a C₉ ramificado o no ramificado o un resto alcocarbonilo C₁ a C₉ ramificado o no ramificado. Preferentemente, R, R' y R'' en ambos lados de la fórmula (I) son iguales.

Es especialmente preferente el carbonato de difenilo.

Son monofenol o monofenoles adecuados en el marco de la invención preferentemente aquellos de fórmula general (II)



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

"Alquilo C₁-C₄" representa en el marco de la invención, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, *terc*-butilo; "alquilo C₁-C₆" incluye también, por ejemplo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metil-butilo, neopentilo, 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-etil-2-metilpropilo; "alquilo C₁-C₉" representa además, por ejemplo, n-heptilo y n-octilo o n-nonilo. Lo mismo se aplica al correspondiente resto alquilo en los restos alcocarbonilo.

Son monofenoles adecuados, por ejemplo: fenol, alquilfenoles tales como cresoles, *p-terc*-butilfenol, *p*-cumilfenol, *p*-n-octilfenol, *p*-iso-octilfenol, *p*-n-nonilfenol y *p*-iso-nonilfenol, halofenoles como *p*-clorofenol, 2,4-diclorofenol, *p*-

bromofenol, 2,4,6-tribromofenol, anisol y éster de metilo o de fenilo del ácido salicílico.

Es especialmente preferente fenol.

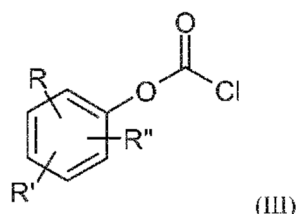
Los monofenoles usados deben tener una pureza de al menos el 99,90 % en peso.

5 Preferentemente, los reactantes contienen menos de 300 ppm en volumen de agua, porque la presencia de agua favorece la corrosión de los materiales del aparato.

10 El monofenol usado en el presente documento puede contener, además del fenol introducido desde el exterior en el procedimiento global, el llamado fenol fresco de los depósitos de reserva, también monofenol devuelto de corrientes de condensado de las etapas de procedimiento II) y III) o de corrientes de líquido de lavado de la etapa de procedimiento II). El monofenol devuelto de este modo puede contener productos secundarios del procedimiento, tales como por ejemplo cantidades residuales de carbonato de diarilo, cloruro de hidrógeno o éster de ácido arilclorocarbónico, que son inofensivos para la reacción. En la mezcla empleada de los reactantes, el monofenol está presente preferentemente en más de la cantidad requerida de forma estequiométrica en relación con el fosgeno. La proporción molar de monofenol a fosgeno puede variar de 1,5:1 a 4:1, es preferente una proporción molar de 2:1 a 3:1, es particularmente preferente una proporción molar de 2,5:1 a 3:1.

15 En lo sucesivo, la expresión "éster de arilo de ácido clorofórmico" se usará para compuestos que se forman como producto intermediario durante la preparación de carbonatos de diarilo a partir de monofenoles y fosgeno.

Son ésteres de arilo de ácido clorofórmico adecuados en el marco de la invención preferentemente aquellos de fórmula general (III)



20 en la que R, R' y R'' independientemente entre sí pueden tener el significado mencionado para la fórmula general (I). Siempre que un éster de arilo de ácido clorofórmico de la fórmula general (III) se haga reaccionar con un monofenol de la fórmula general (II), preferentemente R, R' y R'' tienen respectivamente el mismo significado en las fórmulas (I) y (II).

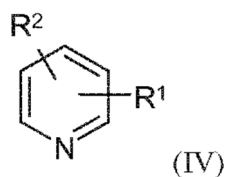
El éster de fenilo de ácido clorofórmico es particularmente preferente.

25 El fosgeno usado debería presentar, para evitar productos secundarios indeseados en los productos finales del procedimiento de preparación, una pureza de al menos el 99,80 % en peso, preferentemente del 99,96 % en peso; el contenido en tetracloruro de carbono debería ser inferior a 50 ppm en volumen, preferentemente inferior a 15 ppm en volumen.

30 De acuerdo con la invención se emplea una piridina sustituida o no sustituida como catalizador. La misma puede estar presente en forma de la base libre o total o parcialmente en forma de su clorhidrato. En el sentido de la invención, "en forma de la base libre" o "en forma libre" significa que el nitrógeno del anillo de piridina no está presente de modo protonado.

35 Preferentemente, como máximo el 10 % en moles, de forma particularmente preferente como máximo el 1 % en moles de la piridina dado el caso sustituida está presente en forma libre. La parte restante está presente en forma del clorhidrato.

Las piridinas que sirven como catalizador de acuerdo con la invención son preferentemente las de la fórmula general (IV)



40 en la que R¹ y R², independientemente entre sí, pueden ser H, alquilo C₁ a C₉ ramificado o no ramificado, cicloalquilo C₅ o C₆, OH, OR³, NHR³ o NR³R⁴, en la que R³ y R⁴, independientemente entre sí, representan alquilo C₁ a C₄. De forma particularmente preferente, R¹ y R² se refieren a H.

Son piridinas adecuadas por ejemplo piridina, 2-picolina, 3-picolina, 4-picolina, 2-etilpiridina, 3-etilpiridina, 4-etilpiridina, 2-isopropilpiridina, 3-isopropilpiridina, 4-isopropilpiridina, 2-butilpiridina, 4-terc-butilpiridina, 2,3-lutidina, 2,4-lutidina, 2,5-lutidina, 2,6-lutidina, 3,4-lutidina, 3,5-lutidina, 3,4-dietilpiridina, 3,5-dietilpiridina, 3-etil-4-metilpiridina, 2-(3-pentil)piridina, 4-(3-pentil)piridina, 2-dimetilaminopiridina, 4-dimetilaminopiridina, 2-metoxipiridina, 2,6-dimetoxipiridina, 4-ciclohexilpiridina, 4-(5-nonil)piridina, 4-fenilpropilpiridina y 2-hidroxipiridina.

Es especialmente preferente piridina.

El catalizador es clorhidrato de piridina en una forma de realización particularmente preferente.

Los catalizadores para ser usados de acuerdo con la invención pueden emplearse en cantidades del 0,001 % en moles al 10 % en moles, preferentemente en cantidades del 0,01 % en moles al 5 % en moles, con respecto al monofenol presente.

Los catalizadores se usan como solución en la masa fundida de monofenol. De acuerdo con la invención, tales soluciones contienen al menos parcialmente cantidades de catalizador que se devuelven de la sección de procedimiento III), con o sin tratamiento independiente de catalizador, a la reacción como sección de procedimiento I). Por lo tanto, un tratamiento del catalizador no es necesario de forma obligada para la devolución del catalizador a la sección de procedimiento I), pero desde luego es posible.

La adición de los catalizadores se produce como muy pronto después del entremezclado completo de los reactantes, preferentemente en el reactor, para evitar una reacción prematura de los reactantes durante la mezcla y, por lo tanto, una formación prematura de cloruro de hidrógeno en una sección de procedimiento inadecuada.

Se puede efectuar una devolución de cantidades de catalizador de la etapa de procedimiento III) con una frecuencia discrecional; en procedimientos continuos se puede devolver preferentemente una cantidad parcial del catalizador de forma continua, mientras que, dado el caso, se excluye una cantidad parcial del circuito del procedimiento para prevenir impurezas del catalizador o, dado el caso, para tener en cuenta una desactivación del catalizador. Si es necesario, se puede añadir catalizador nuevo a la cantidad de catalizador devuelta. En una forma de realización preferente, se devuelve al menos el 25 % en peso del catalizador, de manera particularmente preferente al menos el 50 % en peso, de manera muy particularmente preferente al menos el 75 % en peso y, en particular, de manera muy particularmente preferente al menos el 85 % en peso. No obstante, en la forma de realización preferida se devuelve como máximo el 99 % en peso del catalizador, con preferencia al menos el 95 % en peso.

Los reactantes monofenol y fosgeno se mezclan entre sí en las proporciones molares indicadas anteriormente o en las proporciones molares preferentes mencionadas anteriormente, estando el monofenol siempre presente como masa fundida y siendo el fosgeno gaseoso o líquido dependiendo de la presión existente. A presión normal y a temperaturas superiores a 60 °C está presente sobre todo una mezcla bifásica gas-líquido, ya que la solubilidad del fosgeno también disminuye en los monofenoles, así como en los carbonatos de diarilo, con el aumento de la temperatura.

Por lo tanto, las mezclas de monofenoles fundidos y fosgeno deben mezclarse de forma muy vigorosa y redispersarse en la fase de reacción para garantizar una conversión suficiente de los reactantes mediante una renovación suficiente de las interfases. Como alternativa, la conversión de fosgeno con fenol en una fase homogénea condensada (debido a la mayor concentración de fosgeno en fenol en comparación con la mezcla bifásica de fosgeno gaseoso y fenol líquido) puede aumentar significativamente. El aumento de la temperatura también tiene un efecto acelerador en la velocidad de reacción, por lo que pueden ser ventajosas temperaturas elevadas en el intervalo de 100 °C a 250 °C, preferentemente de 110 °C a 220 °C. Dado que tales temperaturas, como se ha mencionado anteriormente, contrarrestan la solubilidad de fosgeno en fenol, una conducción de la reacción a temperatura elevada a presión es particularmente ventajosa. Por ello, los reactantes se mezclan y hacen reaccionar a temperatura elevada a presión normal, preferentemente a presión elevada de hasta 50 bar (absoluto), de forma particularmente preferente a presión elevada de hasta 30 bar (absoluto) y de forma muy particularmente preferente a presiones de 4 a 25 bar (absoluto). La temperatura en la zona de mezcla debería ser al menos la temperatura de fusión del monofenol, pero es ventajosa una temperatura de reacción en el intervalo de 100 °C a 250 °C.

Después de la mezcla en esencia completada de los reactantes, se añade a la mezcla preferentemente uno de los catalizadores que se ha mencionado anteriormente con preferencia en la cantidad preferida como solución en el monofenol. Ya que la reacción catalizada a las temperaturas y presiones antes mencionadas de monofenol con fosgeno para dar el éster de ácido arilclorocarbónico como producto intermediario tiene lugar muy rápidamente con escisión de cloruro de hidrógeno gaseoso, la reacción puede llevarse a cabo preferentemente en varias etapas. La reacción se puede llevar a cabo en condiciones adiabáticas, ya que solo presenta un ligero tono de calor. En una primera fase, el llamado reactor principal, se producen, en particular a presión elevada y preferentemente a temperaturas de 120 °C a 230 °C, de forma particularmente preferente a temperaturas de 130 °C a 210 °C y, para la preparación de carbonato de difenilo, de forma muy particularmente preferente a una temperatura de 170 °C a 200 °C y con un tiempo de residencia del líquido en el reactor de 15 a 120 min, preferentemente de 45 a 90 min, sobre todo éster de ácido arilclorocarbónico, además del carbonato de diarilo que ya ha reaccionado más. En una segunda fase, el éster de ácido arilclorocarbónico reacciona en un llamado post-reactor a temperaturas ligeramente más altas de preferentemente 170 °C a 250 °C, de forma particularmente preferente de 190 °C a 230 °C y de forma muy particularmente preferente de 200 °C a 210 °C con tiempos de permanencia en el reactor de 15 a 120 min,

preferentemente de 45 a 90 min, con monofenol todavía presente para dar el carbonato de diarilo. La presión en la segunda fase en el llamado post-reactor también puede reducirse a este respecto de 2 a 20 bar. Tal reducción de la presión puede realizarse ventajosamente en una llamada fase de expansión instantánea (flash) en la que el gas de cloruro de hidrógeno producido en el reactor principal puede separarse de forma particularmente buena de la masa fundida de reacción como consecuencia de la reducción de la presión. También detrás de la segunda fase de reacción en el post-reactor puede encontrarse opcionalmente una fase de expansión instantánea para separar las cantidades residuales de cloruro de hidrógeno.

Los reactores continuos son preferentemente adecuados como reactores para la reacción de los reactantes en las condiciones de reacción indicadas, pero también es posible usar reactores de agitación como reactores discontinuos. Son reactores continuos especialmente adecuados, por ejemplo, los reactores de agitación en cascada, las columnas de burbujeo, las columnas con platos, las columnas con cuerpos de relleno o las columnas con elementos internos fijos para entremezclar el medio de reacción o las columnas de reacción y destilación.

Tales columnas también pueden estar combinadas entre sí, tal como, por ejemplo, una columna de burbujeo con una columna de rectificación aplicada, pudiendo introducirse, además de la mezcla de los reactantes descrita anteriormente, los reactantes por separado en diferentes puntos de la combinación de columnas. Así, por ejemplo, en la combinación de columnas mencionada anteriormente, el fosgeno puede introducirse en la columna de burbujeo inferior y el monofenol junto con el catalizador, en la columna de rectificación superior con aproximadamente 10 platos teóricos. El carbonato de diarilo resultante se extrae de la columna de burbujeo.

Una dosificación correspondientemente independiente de los reactantes también se puede producir en una columna de reacción y destilación, de tal manera que el fosgeno se introduce en el centro de la columna y el monofenol se introduce junto con el catalizador en la cabeza de la columna. La mezcla de reacción se extrae del fondo de la columna. Tales columnas pueden presentar al menos 5, con preferencia aproximadamente 20 platos.

En otra forma de realización opcional de los reactores, los reactantes pueden hacerse reaccionar completamente en un reactor principal a presiones de 1 a 25 bar (absoluto) con un tiempo de permanencia suficientemente largo, posiblemente más largo, pero a temperaturas más bajas en la parte inferior del reactor de preferentemente 120 °C a 190 °C, de forma particularmente preferente de 160 °C a 180 °C. En la parte superior del reactor se requiere un calentamiento adicional para alcanzar allí temperaturas ligeramente superiores de hasta 250 °C, preferentemente hasta 230 °C. La extensa desgasificación de la mezcla de reacción y la separación de los compuestos de bajo punto de ebullición pueden llevarse a cabo después mediante destilación en corriente de vapor u otra técnica de desgasificación.

Son particularmente preferentes las columnas de burbujas a través de las cuales fluye la mezcla de reactantes de abajo hacia arriba, tal y como se describió anteriormente. A este respecto, el cloruro de hidrógeno gaseoso se extrae de la cabeza de columna de la columna de burbujeo y la mezcla de reacción, del extremo superior del eje de la columna. La misma se suministra a la siguiente columna de burbujeo, que funciona como un post-reactor, a través del fondo de la columna. La mezcla de reacción completamente reaccionada se extrae de la última columna de burbujeo al final de un reactor de permanencia y se suministra a la posterior sección de procedimiento III), la purificación de producto y separación de catalizador por cristalización en suspensión. El gas de cloruro de hidrógeno extraído en cada caso de la cabeza de la columna de burbujeo se combina en la siguiente sección de procedimiento II), el tratamiento de cloruro de hidrógeno. Una separación adicional de cloruro de hidrógeno también es posible entre las fases individuales mediante expansión instantánea en un dispositivo de expansión instantánea y un posterior aumento de la presión.

Los materiales de los aparatos deben cumplir las elevadas exigencias de resistencia al cloruro de hidrógeno y al fosgeno a altas temperaturas y se seleccionan preferentemente del grupo de materiales acero negro, acero inoxidable, aleaciones de acero, aleaciones a base de níquel (por ejemplo, Hastelloy C), cerámica, grafito, materiales revestidos de esmalte, materiales revestidos de PTFE.

El objetivo de la sección de procedimiento II) opcional, el procesamiento de cloruro de hidrógeno, es la separación y purificación del producto secundario cloruro de hidrógeno. Para ello, la fase gaseosa formada en la reacción A) se recoge y el gas de cloruro de hidrógeno se separa de los demás componentes, que pueden devolverse dado el caso para una posterior reacción hasta dar carbonato de diarilo. El producto secundario cloruro de hidrógeno puede destilarse para aumentar la pureza. Además, se puede mezclar con la corriente parcial gaseosa de la sección de procedimiento III).

En esta sección de procedimiento II), las corrientes de material que contienen HCl de la sección de procedimiento I) se combinan y purifican juntas. Preferentemente, a este respecto, el cloruro de hidrógeno no se neutraliza. El producto principal entre los componentes de bajo punto de ebullición es el gas de cloruro de hidrógeno con un 94 % en peso o más; los productos secundarios son el monofenol usado en exceso con más del 3 % en peso, así como trazas de éster de ácido arilclorocarbónico, carbonato de diarilo y fosgeno y como producto secundario del fosgeno, trazas de monóxido de carbono y tetracloruro de carbono. Los productos secundarios pueden separarse en gran medida del producto principal, el cloruro de hidrógeno, a través de varias etapas, de forma que se obtiene un gas de cloruro de hidrógeno con una pureza superior al 99,0 % en volumen, preferentemente superior al 99,8 % en volumen, y un

contenido residual en fosgeno y/o ésteres de ácido clorocarbónico inferior a 1000 ppm en volumen, preferentemente inferior a 500 ppm en volumen. Del mismo modo, el contenido en compuestos orgánicos en el cloruro de hidrógeno debe ser inferior a 1000 ppm en volumen, preferentemente inferior a 50 ppm en volumen, en particular el contenido en hidrocarburos que contengan cloro debe ser inferior a 50 ppm en volumen.

- 5 Este objetivo se resuelve mediante una o más de las etapas que se describen a continuación. Este objetivo se resuelve preferentemente mediante un procedimiento de varias etapas. Preferentemente, el cloruro de hidrógeno se separa por destilación.

En una llamada primera fase de condensación, los productos secundarios con un punto de ebullición más alto que el del cloruro de hidrógeno se condensan a una temperatura adecuada. A este respecto, en particular los componentes de mayor punto de ebullición, que están presentes en concentraciones más altas, tales como los monofenoles y los carbonatos de diarilo, se retiran en gran medida del gas de cloruro de hidrógeno, que pueden devolverse a la reacción. Esta separación es particularmente exitosa si, además de la temperatura más baja, también se aplican opcionalmente mayores presiones. Las temperaturas preferentes en la primera fase de condensación son de al menos 80 °C y, para la preparación de carbonato de difenilo, preferentemente de 90 °C. La presión se ajusta preferentemente en un intervalo de 8 a 25 bar (absoluto), una presión especialmente preferida para la preparación de carbonato de difenilo es de 12 bar (absoluto). La condensación de los productos secundarios de la corriente de gas de cloruro de hidrógeno también puede tener lugar opcionalmente en varias etapas a distintas temperaturas y/o presiones.

Si una temperatura suficientemente baja o una presión suficientemente alta técnicamente es imposible o difícil de alcanzar, esta primera fase de condensación también puede omitirse para extraer mediante lavado los productos secundarios de la corriente de cloruro de hidrógeno en un aparato adecuado con carbonato de diarilo fundido en una denominada fase posterior de lavado de HCl. Si esta etapa de lavado de HCl representa la primera fase de purificación para el cloruro de hidrógeno, pasando por alto la primera fase de condensación, entonces esta fase de lavado de HCl en sí también puede estar configurada en varias etapas y funcionar a distintos niveles de temperatura decrecientes con el fin de aumentar la eficacia del lavado. Los monofenoles, a este respecto, se disuelven muy bien en el carbonato de diarilo. También se pueden hacer reaccionar trazas de éster de ácido clorocarbónico y fosgeno hasta dar el carbonato de diarilo en esta etapa del procedimiento si el carbonato de diarilo usado para el lavado se extrae por ejemplo en un punto adecuado en la siguiente sección de procedimiento III), el tratamiento del carbonato de diarilo. En principio, cualquier corriente de carbonato de diarilo de esta sección del procedimiento hasta el carbonato de diarilo destilado es adecuada para la fase de lavado de HCl, puede ser ventajoso para la reacción de los compuestos orgánicos de cloro mencionados extraer una corriente de carbonato de diarilo que contiene catalizador y fenol para la fase de lavado de HCl de la sección de procedimiento III) a fin de poder hacer reaccionar en poco tiempo los compuestos orgánicos de cloro aún presentes en el gas de cloruro de hidrógeno.

Un carbonato de diarilo adecuado de este tipo es el carbonato de diarilo en bruto que sale de la sección de procedimiento I) (reacción), que se suministra a la primera fase de la sección de procedimiento III) (tratamiento del carbonato de diarilo) para el tratamiento posterior. En este carbonato de diarilo están contenidas cantidades suficientes de catalizador y de monofenol. Como alternativa, un carbonato de diarilo destilado puede usarse de manera discrecional para la fase de lavado de HCl, ya que la solubilidad física de los productos secundarios que deben eliminarse mediante lavado en el DPC es suficientemente alta. Sin embargo, se prefiere usar un carbonato de diarilo destilado puro para la fase de lavado de HCl. Para hacer reaccionar los compuestos orgánicos de cloro en la fase de lavado de HCl, también se puede usar el monofenol en lugar del carbonato de diarilo como medio de lavado, ya que la solubilidad física de los productos secundarios que deben eliminarse mediante lavado en monofenol también es suficientemente alta. Este monofenol puede ser, por ejemplo, una corriente parcial de la corriente de reactante de monofenol. Si se desea una reacción de ésteres de cloro o fosgeno hasta dar carbonato de diarilo, el monofenol usado para el lavado puede contener catalizador de manera discrecional. El lavado de HCl con carbonato de diarilo o con monofenol se realiza preferentemente a temperaturas superiores al punto de fusión del carbonato de diarilo; en la preparación de carbonato de difenilo se prefiere especialmente una temperatura de fusión de 80-95 °C. El lavado de HCl puede realizarse a presión normal o a presión elevada de 8 a 25 bar (absoluto); para la preparación de carbonato de difenilo es particularmente preferible 12 bar (absoluto).

Con este tipo de lavado puede obtenerse un gas de cloruro de hidrógeno con una pureza superior al 99,8 % en peso. Preferentemente, la parte de fosgeno es inferior a 500 ppm en volumen, la de éster de ácido clorofórmico, por debajo del límite de detección y el contenido en fenol se reduce a menos de 10 ppm en volumen.

Esta fase de lavado de HCl no es absolutamente necesaria y también se puede evitar con una combinación discrecional de otras etapas del procedimiento.

Una destilación de cloruro de hidrógeno es particularmente adecuada para lograr altas purezas del gas de cloruro de hidrógeno. Para poder llevar a cabo una destilación de este tipo de forma energéticamente eficiente, es razonable el enfriamiento previo del cloruro de hidrógeno que se va a purificar a temperaturas más bajas en una segunda fase de condensación antepuesta, pero no es absolutamente necesario. Si se omite esta fase, se requiere una energía correspondientemente mayor a bajas temperaturas en la destilación posterior de cloruro de hidrógeno. En esta segunda fase de condensación, que opcionalmente también puede trabajar a varios niveles diferentes de temperatura y/o presión, se separan las trazas aún contenidas en el gas de cloruro de hidrógeno de los productos secundarios de mayor punto de ebullición, especialmente cuando se usan presiones más altas en el intervalo de 8 a 25 bar (absoluto),

con carbonato de difenilo preferentemente a 12 bar (absoluto). Dependiendo de las condiciones técnicas, las temperaturas pueden variar en un intervalo muy amplio, de más 25 °C a menos 50 °C. Esta segunda fase de condensación se recomienda especialmente cuando el lavado en la fase de lavado de HCl se ha realizado con monofenol, ya que de esta manera la concentración de monofenol presente en la corriente de gas de HCl puede reducirse claramente y con ello se descarga la destilación de HCl. Si se omite esta segunda fase de condensación, las exigencias en cuanto a la necesidad energética en la destilación de HCl son, correspondientemente, mucho mayores. Los condensados también se pueden suministrar a la reacción como en la primera fase de condensación.

Como cuarta y última fase del tratamiento de cloruro de hidrógeno en la sección de procedimiento II), la destilación de cloruro de hidrógeno en una forma de realización particularmente preferente es particularmente adecuada para la preparación de un cloruro de hidrógeno de alta pureza. Es preferente que se realice a presión elevada, ya que, de lo contrario, el gasto energético para establecer las temperaturas suficientemente bajas requeridas como alternativa sería desproporcionadamente alto. Si las fases anteriores de purificación se han llevado a cabo a presión normal, es muy recomendable comprimir la corriente de cloruro de hidrógeno a presiones superiores, de 8 a 25 bar (absoluto), como tarde en esta fase de purificación; se prefieren especialmente 12 bar (absoluto) para la preparación de carbonato de difenilo. En estas condiciones se puede obtener un gas de cloruro de hidrógeno con una pureza del 99,95 % en peso.

La totalidad de las cuatro fases de la purificación del cloruro de hidrógeno, mencionadas anteriormente, en la sección de procedimiento II) son, en el orden descrito, particularmente adecuadas de acuerdo con la invención para la preparación de un gas de cloruro de hidrógeno de alta pureza. No es absolutamente necesario observar determinados órdenes o llevar a cabo todas las fases del procedimiento, sino que esto depende del grado de impureza del cloruro de hidrógeno separado de la reacción y del grado de pureza deseado del gas de cloruro de hidrógeno como producto final. Por lo tanto, dado el caso es desde luego posible conseguir, con fases de purificación individuales o una sola fase de purificación, el resultado deseado, como se muestra a continuación con el ejemplo de la destilación de HCl.

Si las corrientes de sustancia de entrada de la sección de procedimiento I) (reacción) se suministran directamente a la destilación de cloruro de hidrógeno sin purificación previa, también se puede obtener un gas de cloruro de hidrógeno con una pureza del 99,95 % en peso en las mismas condiciones de temperatura y de presión.

Una combinación de las fases de purificación puede llevarse a cabo desde luego en un orden determinado, pero independiente de la lista que se ha mencionado anteriormente, para alcanzar ciertos grados de pureza.

Como aparatos para llevar a cabo la primera y la segunda fase de condensación son adecuadas trampas de enfriamiento clásicas con una superficie de cambiador de calor suficientemente alta para las condiciones del procedimiento y un dispositivo para expulsar los condensados a la reacción. Tales trampas de enfriamiento también pueden estar realizadas como multietápicas y pueden estar atemperadas dado el caso de forma diferente. Los aparatos adecuados para la fase de lavado de HCl son, en particular, los aparatos de funcionamiento continuo, tales como por ejemplo las columnas de burbujeo, las columnas de fondo de campana, las columnas de cuerpos de relleno, las columnas de relleno, las columnas con elementos internos fijos en las que el líquido de lavado se conduce desde arriba en contra del gas de cloruro de hidrógeno ascendente. Los agitadores de funcionamiento continuo, tales como por ejemplo los mezcladores sedimentadores o incluso los agitadores de funcionamiento discontinuo, también son adecuados en principio.

La destilación de cloruro de hidrógeno puede realizarse en columnas de destilación o de rectificación convencionales con elementos internos de columna adecuados.

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

En la sección de procedimiento III), la purificación del producto y la separación del catalizador, se recogen los componentes de mayor punto de ebullición producidos en la reacción I), se separan y el catalizador, en forma de base libre o en forma del clorhidrato, se devuelve a la reacción. El producto principal a este respecto se purifica hasta tal punto que se obtiene un carbonato de diarilo con una pureza superior al 99,0 % en peso, preferentemente superior al 99,8 % en peso, de forma particularmente preferente superior al 99,95 % en peso.

Se ha descubierto que es posible un aislamiento y devolución del catalizador de la mezcla de reacción mediante una etapa de cristalización de suspensión. Preferentemente se incluye una etapa de separación térmica antes de la cristalización, de forma particularmente preferente una combinación de una etapa de separación por destilación con una etapa de cristalización en suspensión. Con ayuda de la etapa de separación por destilación puede ajustarse la proporción de monofenol a carbonato de diarilo para la posterior cristalización en suspensión (etapa c).

La proporción de monofenol a carbonato de diarilo en la solución usada en la etapa c) es preferentemente de al menos 0,5 : 1, de forma particularmente preferente de al menos 1 : 1, de forma muy particularmente preferente de al menos 1,5 : 1.

En una forma de realización preferente, la proporción de monofenol a carbonato de diarilo en la solución obtenida en

la etapa a) es de al menos 0,5 : 1, de forma particularmente preferente de al menos 1 : 1, de forma muy particularmente preferente de al menos 1,5 : 1.

5 En otra forma de realización preferente, la proporción de monofenol a carbonato de diarilo se ajusta antes de la etapa c) con ayuda de un procedimiento de separación térmica a al menos 0,5 : 1, de forma particularmente preferente al menos 1 : 1, de forma muy particularmente preferente al menos 1,5 : 1.

De acuerdo con la invención, la cristalización en suspensión se induce en la etapa c) reduciendo la temperatura. Preferentemente, la temperatura se reduce a este respecto por debajo de 70 °C, preferentemente por debajo de 60 °C.

En la Figura 1 se presenta un resumen gráfico de esta sección del procedimiento.

10 En una primera etapa de separación de la mezcla de reacción líquida, el cloruro de hidrógeno disuelto se separa sustancialmente en una fase de desgasificación. Esto puede conseguirse con un dispositivo de expansión instantánea (A en la Figura 1), una columna de destilación, una combinación de estos aparatos u otra técnica de desgasificación habitual (por ejemplo, separación).

15 Se prefiere el empleo de una fase de expansión instantánea (A), realizándose una desgasificación del cloruro de hidrógeno disuelto reduciendo la presión. Se seleccionan a este respecto presiones de 20 mbar a 1 bar (absoluto) y temperaturas de 140°-205 °C, preferentemente presiones de 0,1 bar a 1 bar (absoluto) y temperaturas de 165-205 °C y de forma particularmente preferente presiones de 0,3-0,7 bar (absoluto) y temperaturas de 180-200 °C.

20 Como alternativa, se puede usar una columna de destilación para la separación de cloruro de hidrógeno, que funciona a presiones de 200 mbar a 2 bar (absoluto), preferentemente de 0,5 bar a 1 bar (absoluto), de forma particularmente preferente de 0,8-1,0 bar (absoluto).

Se obtiene una mezcla de cloruro de hidrógeno, monofenol y piridina libre, dado el caso sustituida, en la fase vapor del dispositivo de expansión instantánea o en la cabeza de la columna de destilación. Esta mezcla se añade preferentemente a la corriente de gas principal para el tratamiento del gas en la sección de procedimiento II.

25 La cola del dispositivo de expansión instantánea o de la columna está en gran parte exenta de cloruro de hidrógeno y en la variante preferida es pobre en monofenol. La composición de la cola resulta así de carbonato de diarilo, monofenol, piridina dado el caso sustituida, en forma libre y en forma del clorhidrato y productos secundarios.

30 En otras variantes pueden combinarse fases de expansión instantánea y columnas de destilación para separar cloruro de hidrógeno o puede usarse otra técnica de desgasificación (por ejemplo, separación). Como alternativa también se puede omitir la primera etapa de separación. Sin embargo, esto no es preferible, porque resulta en mayores corrientes de procedimiento para la segunda etapa de separación y el cloruro de hidrógeno traspasado a las siguientes etapas de separación puede causar problemas de corrosión.

35 En la segunda etapa de separación, el catalizador se recupera de la solución de reacción que contiene carbonato de diarilo, purificada de cloruro de hidrógeno, mediante cristalización en suspensión, obteniéndose un licor madre que contiene el sistema de catalizador y un cristalizado. El licor madre se puede devolver al reactor, al menos parcialmente, para la preparación del carbonato de diarilo o seguir tratándose. Preferentemente, el licor madre se trata al menos parcialmente y este licor madre tratado se devuelve al menos parcialmente al reactor para la preparación del carbonato de diarilo. El cristalizado puede tratarse para dar carbonato de diarilo puro y monofenol puro.

40 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la solución de reacción se retira de la parte de reacción I) y se obtiene, en una cristalización en suspensión del producto de reacción, dado el caso mediante inoculación de la solución de reacción con cristales de producto de adición de carbonato de diarilo-monofenol, un licor madre que contiene catalizador. Los posibles restos del catalizador puede eliminarse mediante lavado del cristalizado con una solución de lavado anhidra, preferentemente una mezcla de carbonato de diarilo y un compuesto hidroxilo aromático. Los cristalizados así liberados del sistema de catalizador y otras impurezas, compuestos por una mezcla de carbonato de diarilo y compuesto hidroxilo aromático, pueden tratarse sin pérdidas por cristalización o destilación hasta dar carbonato de diarilo de alta pureza y la solución de reacción que contiene el sistema de catalizador se puede devolver al reactor. La solución de lavado puede entonces suministrarse sin tratamiento adicional a la reacción como complemento de alimentación del compuesto hidroxilo aromático.

45 Sorprendentemente, en el caso del sistema de carbonato de diarilo/monofenol, se encontró que la composición de los cristalizados cambia en función del contenido en carbonato de diarilo de la solución de reacción y que el producto de adición 1:1 solo se presentó en un intervalo de concentración muy estrecho.

50 De la solución de reacción se separa preferentemente solo tanto carbonato de diarilo mediante cristalización como el que se forma de nuevo por la reacción y es necesario para lavar los cristalizados.

El contenido residual en carbonato de diarilo se suministra junto con los demás componentes del licor madre de nuevo al reactor. No se produce ningún daño térmico del sistema de catalizador, lo que reduce al mínimo la desactivación

del catalizador.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse tecnologías de cristalización como están descritas en detalle por ejemplo en Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) 91 y siguientes. Los cristalizadores de reactor de agitación de uso frecuente, véase Chem.- Ing.-Techn. 57 (1985) pág. 95, se pueden dimensionar de acuerdo con las instrucciones y recomendaciones de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol B 2, Unit Operations I (1988), Capítulo 25: Stirring. Estos procedimientos se llevan a cabo de forma discontinua o continua. Todos los aparatos tienen superficies de intercambio de calor y un circuito de refrigerante; las temperaturas indicadas a continuación son las del refrigerante que regresa de las superficies de intercambio de calor.

La Figura 1 muestra una forma de realización particularmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención. Las letras de la Figura 1 tienen los siguientes significados:

- A: fase de expansión instantánea
- B: refrigerador de circulación
- C: cristizador
- D: filtro de tambor rotativo
- E: unidad de fusión

Las cifras 1-14 tienen los siguientes significados:

- 1: mezcla de reacción
- 2: vapores de la fase de expansión instantánea
- 3: cola de la fase de expansión instantánea
- 4: rebombeo de cristizador del refrigerador de recirculación
- 5: rebombeo de cristizador en el refrigerador de recirculación
- 6: sólidos + licor madre a la filtración
- 9: agente de lavado
- 10: licor madre + licor de lavado devolución
- 11: sólido (producto)
- 12: purga para la expulsión de componentes secundarios
- 13: devolución a la reacción
- 14: producto

Los siguientes ejemplos sirven para explicar adicionalmente la invención y no deben considerarse como limitantes.

30 Ejemplos

Se ponen en un cristizador con mecanismo de agitación, atemperado mediante una doble camisa, distintas mezclas de carbonato de difenilo (DPC), fenol, clorhidrato de piridina (cloruro de piridinio, en lo sucesivo denominado también "piridina·HCl" o "Py·HCl") y salol (salicilato de fenilo, producto secundario de la fosgenación directa de fenol). La solución se enfría lentamente hasta el comienzo de la cristalización a 55 °C. A continuación, la temperatura se mantiene constante hasta que la cristalización se detiene. La mezcla se filtra en filtro de vacío atemperado. Los cristales obtenidos se mezclan con fenol puro a 50 °C y a continuación se filtran. Este procedimiento de lavado se repite. La composición de los cristales obtenidos se determinó mediante cromatografía de gases.

Ejemplo 1: proporción fenol/DPC 1:1, 1,8 % en peso de piridina·HCl:

	Masa [g]	Composición de alimentación [% en peso]	Composición de los cristales después del 2º lavado [% en peso]
Fenol	140,48	29,9	31,5
PyHCl	8,64	1,8	0,39
DPC	319,6	68,0	68,1
Salol	1,28	0,3	0,0
Total	470		

40 Cuando se emplea una proporción de fenol/DPC de 1:1, el producto de adición DPC/fenol cristaliza, como se esperaba, con una proporción másica de aproximadamente 70/30. El catalizador PyHCl puede agotarse significativamente en este ensayo.

Ejemplo 2: proporción fenol/DPC 0,68:1,4 % peso de piridina·HCl:

	Masa [g]	Composición de alimentación [% en peso]	Composición de los cristales después del 2º lavado [% en peso]
Fenol	105	22,0	19,2
PyHCl	19,2	4,0	0,72
DPC	351,6	73,7	80,0
Salol	1,2	0,3	0,0

Total	477	
--------------	------------	--

Cuando se emplea una proporción de fenol/DPC de 0,68:1, cristaliza DPC en esencia puro, la proporción másica de DPC/fenol es de aproximadamente 80/20. El catalizador PyHCl también puede agotarse significativamente en este ensayo.

Ejemplo 3: proporción fenol/DPC 1,68:1,4 % peso de piridina·HCl:

	Masa [g]	Composición de alimentación [% en peso]	Composición de los cristales después del 2º lavado [% en peso]
Fenol	260	41,1	34,0
PyHCl	19,2	3,0	0,02
DPC	351,6	55,6	66,0
Salol	1,2	0,2	0,0
Total	632		

- 5 Cuando se emplea una proporción de fenol/DPC de 1,68:1, cristaliza en esencia el producto de adición fenol/DPC, la proporción másica de fenol/DPC es de aproximadamente 80/20. El catalizador PyHCl también puede agotarse significativamente en este ensayo.

Los ejemplos muestran que, independientemente de la proporción de fenol/DPC usada, es posible la cristalización del producto de adición fenol/DPC o de DPC, siendo posible, incluso a escala de laboratorio, un agotamiento casi completo del catalizador en los cristales, correspondientemente, una concentración en el licor madre.

- 10 Por lo tanto, este procedimiento de cristalización en suspensión puede usarse para cumplir el planteamiento de objetivos de separar el catalizador de piridina-HCl de la solución de reacción, así como su devolución a la sección de procedimiento I).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo mediante reacción de un monofenol con fosgeno y/o al menos un éster de arilo de ácido clorofórmico en presencia de al menos una piridina dado el caso sustituida, en forma libre y/o en forma de su sal de clorhidrato como catalizador, **caracterizado porque**
- 5 a) la reacción se lleva a cabo en un reactor a presiones de 1-50 bares,
 b) la mezcla de reacción se traspasa del reactor a un aparato adecuado para la cristalización en suspensión,
 c) se induce en el aparato mediante reducción de la temperatura la cristalización en suspensión,
 d) el cristalizado resultante se separa del resto del licor madre que contiene catalizador, y
 e) el licor madre que contiene catalizador se devuelve al menos parcialmente al reactor de la etapa a).
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como monofenol se usa fenol.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** como máximo el 10 % en moles, preferentemente como máximo el 1 % en moles de la piridina dado el caso sustituida está presente en forma libre.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** como catalizador se usa clorhidrato de piridina.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** no se usa una solución acuosa en ninguna de las etapas a) a e).
6. Procedimiento según la reivindicación una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** no se neutraliza el cloruro de hidrógeno formado en la etapa a).
7. Procedimiento según la reivindicación una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el cloruro de hidrógeno formado en la etapa a) se separa mediante destilación.
- 20 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la proporción de monofenol a carbonato de diarilo se ajusta antes de la etapa c) con ayuda de un procedimiento de separación térmica.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la proporción de monofenol a carbonato de diarilo en la etapa c) es de al menos 0,5 : 1, preferentemente de al menos 1 : 1, de forma particularmente preferente de al menos 1,5 : 1.
- 25 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** en la etapa c) se usan cristales iniciadores.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la temperatura en la etapa c) se disminuye a menos de 70 °C, preferentemente a menos de 60 °C.
- 30 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el cristalizado separado en la etapa d) se lava con monofenol o una mezcla de monofenol/carbonato de diarilo.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el cristalizado comprende un producto de adición de monofenol y carbonato de diarilo.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque** a partir de los cristales de producto de adición se obtiene carbonato de diarilo y monofenol.

35

Figura 1:

