

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 574**

51 Int. Cl.:

C07D 209/48 (2006.01)

C08G 73/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2005 E 05857089 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 1836167**

54 Título: **Procedimiento para preparar bis(haloftalimidas)**

30 Prioridad:

22.12.2004 US 22907

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

05.02.2014

73 Titular/es:

**SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V. (100.0%)
Plasticslaan 1
4612 PX Bergen op Zoom, NL**

72 Inventor/es:

**GUI, JOHN YUPENG;
KHOURI, FARID FOUAD;
JOHNSON, NORMAN;
GUGGENHEIM, THOMAS LINK;
WOODRUFF, DAVID WINFIELD y
SILVA, JAMES MANIO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 441 574 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 preparar bis(haloftalimidas).

5 **Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de bis(haloftalimidas), monómeros útiles para la preparación de polieteremidas.

10 Diversos tipos de poliéteres, tales como polieterimidias, polietersulfonas, polietercetonas y polietercetonas, han adquirido importancia como resinas de ingeniería por sus excelentes propiedades. Estos polímeros típicamente se preparan mediante la reacción de compuestos dihidroxiaromáticos, tales como la sal disódica de bisfenol A, con compuestos dihaloaromáticos. Por ejemplo, las polieterimidias se preparan convenientemente mediante la reacción de sales de compuestos dihidroxiaromáticos con bis(haloftalimidas).

15 Las patentes US n° 5.229.482 y n° 5.830.974 dan a conocer la preparación de poliéteres aromáticos en solventes relativamente no polares utilizando un catalizador de transferencia de fase que es sustancialmente estable bajo las condiciones de polimerización. Entre los solventes dados a conocer en la patente US n° 5.229.482 se incluyen o-diclorobenceno, diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno y difenilsulfona. La patente US n° 5.830.974 da a conocer la utilización de solventes tales como anisol, éter difenílico y fenetol. Pueden utilizarse solventes del mismo tipo para la preparación de intermediarios bis(haloftalimida) para polieterimidias.

20 En cada una de las patentes US n° 5.229.482 y n° 5.830.974, la bis(haloftalimida) se introduce en la reacción de polimerización en forma de un compuesto aislado sustancialmente puro. Esta etapa del procedimiento con frecuencia resulta difícil, ya que las bis(haloftalimidas) sólidas típicamente presentan una densidad muy baja y esponjosa, lo que comporta que el pesado y la manipulación resulten dificultosas. La patente US n° 6.235.866 enseña un método de preparación de suspensión de bis(haloftalimidas) mediante la reacción entre los compuestos diamina y anhídrido haloftálico, en proporciones equimolares y la utilización de dicha suspensión sin modificación para preparar polímeros poliéter. Sin embargo, en el procedimiento dado a conocer, se produce considerable apelmazamiento del producto bis(haloftalimida), con lo que el producto resulta difícil de aislar en forma de suspensión pura, resultando en niveles inaceptables de material de partida residual en el polímero. Además, la presencia de agua en el producto resultante presenta un efecto perjudicial sobre el peso molecular del polímero. Si no se mantiene un equilibrio estequiométrico apropiado entre la diamina el anhídrido haloftálico, permanecen varios productos secundarios no deseables en la suspensión que limitan el peso molecular del polímero y/o resultan en polímeros con grupos terminales amina. De esta manera, existe una necesidad en la técnica de desarrollar un procedimiento sencillo para la preparación de bis(haloftalimidas) que presenten características adecuadas para la conversión de los polímeros polieterimida sin aislamiento que superen las desventajas de los métodos sintéticos actuales.

40 **Breve resumen de la invención**

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar una bis(haloftalimida), comprendiendo dicho procedimiento:

- 45 (A) preparar una mezcla que comprende por lo menos un anhídrido haloftálico y por lo menos un solvente,
- (B) añadir a la mezcla formada en la etapa (A) por lo menos una diamina fundida, para formar una mezcla de reacción, caracterizándose dicha mezcla de reacción por "una proporción molar inicial de anhídrido haloftálico a diamina", en la que por lo menos una diamina fundida presenta la fórmula $H_2N-A^1-NH_2$, en la que A^1 es un radical aromático divalente C_2-C_{40} ,
- 50 (C) calentar la mezcla de reacción formada en la etapa (B) hasta una temperatura de por lo menos 100°C, opcionalmente en presencia de un catalizador de imidización y eliminar por lo menos 95% del agua de imidización,
- 55 (D) analizar la mezcla de reacción formada mediante la combinación de las etapas (A) a (C) para determinar la proporción molar inicial de anhídrido haloftálico a diamina, y
- (E) añadir anhídrido o diamina a la mezcla formada por la combinación de etapas (A) a (C) para alcanzar una "proporción molar corregida" de anhídrido haloftálico a diamina, encontrándose comprendida dicha proporción molar corregida dentro de un intervalo de entre aproximadamente 2,01 y aproximadamente 2,3, y calentar hasta una temperatura de por lo menos 100°C para obtener una mezcla de producto de bis(haloftalimida) que se encuentra sustancialmente libre de agua.
- 60

Descripción detallada de la invención

La presente invención se pondrá más claramente de manifiesto haciendo referencia a la descripción detallada siguiente de las formas de realización preferidas de la invención y a los ejemplos incluidos en las mismas. En la memoria y reivindicaciones, a continuación, se hace referencia a varias expresiones que se definen de la manera siguiente:

las formas singulares "un" o "una" y "el" o "la" incluyen los referentes plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

El término "opcional" u "opcionalmente" se refiere a que el suceso o circunstancia indicado posteriormente puede producirse o no producirse, y que la descripción incluye casos en los que se produce el suceso y casos en los que no se produce.

Tal como se utiliza en la presente memoria la expresión "número entero" se refiere a un número entero que incluye el cero. Por ejemplo, la expresión "n es un número entero entre 0 y 4" se refiere a que "n" puede ser cualquier número entero entre 0 y 4, incluyendo 0 y 4. De manera similar, la expresión "un número entero comprendido entre 1 y 4, inclusive", se refiere a un número entero comprendido en el intervalo de entre 1 y 4, incluyendo dicho intervalo el número entero 1 y el número entero 4.

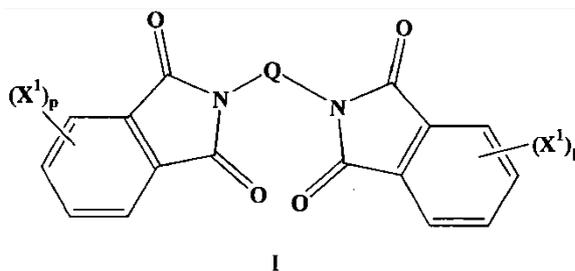
Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "radical alifático" se refiere a un radical que presenta una valencia de por lo menos uno que comprende una serie lineal o ramificada de átomos que no es cíclico. La serie puede incluir heteroátomos tales como nitrógeno, azufre, silicio, selenio y oxígeno o puede estar compuesto exclusivamente de carbono e hidrógeno. Los radicales alifáticos pueden encontrarse "sustituídos" o "no sustituidos". Un radical alifático sustituido se define como un radical alifático que comprende por lo menos un sustituyente. Un radical alifático sustituido puede comprender tantos sustituyentes como posiciones disponibles en el radical alifático para la sustitución. Entre los sustituyentes que pueden encontrarse presentes en un radical alifático se incluyen, aunque sin limitación, átomos de halógeno tales como flúor, cloro, bromo y yodo. Entre los radicales alifáticos sustituidos se incluyen trifluorometilo, hexafluoroisopropilideno, clorometilo, difluorovinilideno, triclorometilo, bromoetilo, bromotrimetileno (por ejemplo $-\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2-$) y similares. Por conveniencia, en la presente memoria se define la expresión "radical alifático no sustituido" para que comprenda, como parte de la "serie lineal o ramificada de átomos que no es cíclica" que comprende el radical alifático no sustituido, un amplio abanico de grupos funcionales. Entre los ejemplos de radicales alifáticos no sustituidos se incluyen alilo, carbonilo, dicianoisopropilideno (es decir $\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2-$), metilo (es decir CH_3), metileno (es decir $-\text{CH}_2-$), etilo, etileno, formilo, hexilo, hexametileno, hidroximetilo (es decir $-\text{CH}_2\text{OH}$), mercaptometilo (es decir $-\text{CH}_2\text{SH}$), metiltio (es decir $-\text{SCH}_3$), metiltiometilo (es decir $-\text{CH}_2\text{SCH}_3$), metoxi, metoxycarbonilo (CH_3OCO), nitrometilo (es decir $-\text{CH}_2\text{NO}_2$), tiocarbonilo, trimetilsililo, t-butildimetilsililo, trimetoxisililpropilo, vinilo, vinilideno y similares. Se define que los radicales alifáticos comprenden por lo menos un átomo de carbono. Un radical alifático $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ incluye radicales alifáticos sustituidos y radicales alifáticos no sustituidos que contienen por lo menos uno, aunque no más de 10 átomos de carbono.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "radical aromático" se refiere a una serie de átomos que presenta una valencia de por lo menos uno, que comprende por lo menos un grupo aromático. La serie de átomos que presenta una valencia de por lo menos uno que comprende por lo menos un grupo aromático puede incluir heteroátomos tales como nitrógeno, azufre, selenio, silicio y oxígeno, o puede estar compuesto exclusivamente de carbono e hidrógeno. Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "radical aromático" incluye, aunque sin limitación, los radicales fenilo, piridilo, furanilo, tienilo, naftilo, fenileno y bifenilo. Tal como se indica, el radical aromático contiene por lo menos un grupo aromático. El grupo aromático invariablemente es una estructura cíclica que presenta $4n+2$ electrones "deslocalizados" en la que "n" es un número entero igual a 1 o superior, tal como se ilustra mediante grupos fenilo ($n=1$), grupos tienilo ($n=1$), grupos furanilo ($n=1$), grupos naftilo ($n=2$), grupos azuleno ($n=2$), grupos antraceno ($n=3$) y similares. El radical aromático también puede incluir componentes no aromáticos. Por ejemplo, un grupo bencilo es un radical aromático que comprende un anillo fenilo (el grupo aromático) y un grupo metileno (el componente no aromático). De manera similar, un radical tetrahidronaftilo es un radical aromático que comprende un grupo aromático (C_6H_3) fusionado con un componente no aromático $-(\text{CH}_2)_4-$. Los radicales aromáticos pueden encontrarse "sustituídos" o "no sustituidos". Un radical aromático sustituido se define como un radical aromático que comprende por lo menos un sustituyente. Un radical aromático sustituido puede comprender tantos sustituyentes como posiciones disponibles en el radical aromático para la sustitución. Entre los sustituyentes que pueden encontrarse presentes en el radical aromático se incluyen, aunque sin limitación, átomos de halógeno tales como flúor, cloro, bromo y yodo. Entre los radicales aromáticos sustituidos se incluyen trifluorometilfenilo, hexafluoroisopropilidén-bis(4-fenilo) (es decir, $-\text{OPhC}(\text{CF}_3)_2\text{PhO}-$), clorometilfenilo, 3-trifluorovinil-2-tienilo, 3-triclorometilfenilo (es decir, $3-\text{CCl}_3\text{Ph}-$), bromopropilfenilo (es decir, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}-$) y similares. Por conveniencia, la expresión "radical aromático no sustituido" se define en la presente memoria que comprende, como parte de la "serie de átomos con una valencia de por lo menos uno que comprende por lo menos un grupo aromático", un amplio intervalo de grupos funcionales. Entre los ejemplos de radicales aromáticos no sustituidos se incluyen 4-aliloxifenilo, 4-benzoilfenilo, dicianoisopropilidén-bis(4-fenilo) (es decir, $-\text{OPhC}(\text{CN})_2\text{PhO}-$), 3-metilfenilo, metilén-bis(4-fenilo) (es decir, $-\text{OPhCH}_2\text{PhO}-$), etilfenilo, feniletlenilo, 3-formil-2-tienilo, 2-hexil-5-furanilo, hexametilén-1,6-bis(4-fenilo) (es decir, $\text{OPh}(\text{CH}_2)_6\text{PhO}-$), 4-hidroximetilfenilo (es decir $4-\text{HOCH}_2\text{Ph}-$), 4-mercaptometilfenilo (es decir

4-HSCH₂Ph-), 4-metiltofenilo (es decir, 4-CH₃SPh-), metoxifenilo, metoxicarbonilfeniloxi (por ejemplo metilsalicilo), nitrometilfenilo (es decir, -PhCH₂NO₂), trimetilsililfenilo, t-butildimetilsililfenilo, vinilfenilo, vinilidén-bis(fenilo) y similares. La expresión "un radical aromático C₃-C₁₀" incluye radicales aromáticos sustituidos y radicales aromáticos no sustituidos que contienen por lo menos tres, aunque no más de 10 átomos de carbono. El radical aromático 1-imidazolilo (C₃H₂N₂-) representa un radical aromático C₃. El radical bencilo (C₇H₈-) representa un radical aromático C₇.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "radical cicloalifático" se refiere a un radical con una valencia de por lo menos uno y que comprende una serie de átomos, que es cíclico pero que no es aromático. Tal como se define en la presente memoria, un "radical cicloalifático" no contiene un grupo aromático. Un "radical cicloalifático" puede comprender uno o más componentes no cíclicos. Por ejemplo, un grupo ciclohexilmetilo (C₆H₁₁CH₂-) es un radical cicloalifático que comprende un anillo ciclohexilo (la serie de átomos que es cíclica pero que no es aromática) y un grupo metileno (el componente no cíclico). El radical cicloalifático puede incluir heteroátomos, tales como nitrógeno, azufre, selenio, silicio y oxígeno, o puede estar compuesto exclusivamente de carbono e hidrógeno. Los radicales cicloalifáticos pueden encontrarse "sustituidos" o "no sustituidos". Se define un radical cicloalifático sustituido como un radical cicloalifático que comprende por lo menos un sustituyente. Un radical cicloalifático sustituido puede comprender tantos sustituyentes como posiciones disponibles en el radical cicloalifático para la sustitución. Entre los sustituyentes que pueden encontrarse presentes en un radical cicloalifático se incluyen, aunque sin limitación, átomos de halógeno tales como flúor, cloro, bromo y yodo. Entre los radicales cicloalifáticos sustituidos se incluyen trifluorometilciclohexilo, hexafluoroisopropilidén-bis(4-ciclohexiloxi) (es decir -OC₆H₁₀C(CF₃)₂C₆H₁₀O-), clorometilciclohexilo, 3-trifluorovinil-2-ciclopropilo, 3-triclorometilciclohexilo (es decir, 3-CCl₃C₆H₁₀-), bromopropilciclohexilo (es decir, BrCH₂CH₂CH₂C₆H₁₀-) y similares. Por conveniencia, la expresión "radical cicloalifático no sustituido" se define en la presente memoria que comprende un amplio intervalo de grupos funcionales. Entre los ejemplos de radicales cicloalifáticos no sustituidos se incluyen 4-aliloxiciclohexilo, 4-acetiloxiciclohexilo, dicianoisopropilidén-bis(4-ciclohexiloxi) (es decir, -OC₆H₁₀C(CN)₂C₆H₁₀O-), 3-metilciclohexilo, metilén-bis(4-ciclohexiloxi) (es decir, -OC₆H₁₀CH₂C₆H₁₀O-), etilciclobutilo, ciclopropiltenilo, 3-formil-2-tetrahidrofuranilo, 2-hexil-5-tetrahidrofuranilo, hexametilén-1,6-bis(4-ciclohexiloxi) (es decir, -OC₆H₁₀(CH₂)₆C₆H₁₀O-), 4-hidroximetilciclohexilo (es decir, 4-HOCH₂C₆H₁₀-), 4-mercaptometilciclohexilo (es decir, 4-HSCH₂C₆H₁₀-), 4-metilciclohexilo (es decir, 4-CH₃SC₆H₁₀-), 4-metoxiciclohexilo, 2-metoxicarbonilciclohexiloxi (2-CH₃OCOC₆H₁₀O-), nitrometilciclohexilo (es decir, NO₂CH₂C₆H₁₀-), trimetilsililciclohexilo, t-butildimetilsililciclopentilo, 4-trimetoxisililciclohexilo (por ejemplo (CH₃)₃SiCH₂CH₂C₆H₁₀-), vinilciclohexenilo, vinilidén-bis(ciclohexilo) y similares. La expresión "un radical cicloalifático C₃-C₁₀" incluye radicales cicloalifáticos sustituidos y radicales cicloalifáticos no sustituidos que contienen por lo menos tres, aunque no más de 10 átomos de carbono. El radical cicloalifático 2-tetrahidrofuranilo (C₄H₇O-) representa un radical cicloalifático C₄. El radical ciclohexilmetilo (C₆H₁₁CH₂-) representa un radical cicloalifático C₇.

Tal como ha indicado, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación eficiente de bis(haloftalimidas). En una forma de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de bis(haloftalimidas) que presentan la estructura I:



en la que X¹ es, independientemente en cada caso, un grupo de flúor, cloro, bromo o yodo, y Q es un radical alifático divalente C₂-C₂₀, un radical aromático divalente C₂-C₄₀, o un radical cicloalifático divalente C₄-C₂₀; p es, independientemente en cada aparición, un número entero comprendido entre 1 y 4, ambos inclusive.

Las bis(haloftalimidas) que presentan la estructura I se ilustran mediante el 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno (en lo sucesivo denominado "CIPAMI"). Debe indicarse que las bis(haloftalimidas) preparadas a partir de una mezcla de anhídrido 3-cloroftálico y anhídrido 4-cloroftálico en ocasiones también se denominan "CIPAMI".

En la presente memoria se describe que el compuesto diamina comprende por lo menos un compuesto que presenta la estructura II:

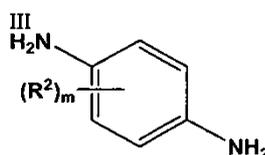
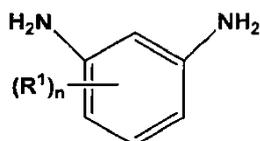


en la que A¹ es un radical alifático divalente C₂-C₂₀ o un radical cicloalifático divalente C₄-C₂₀. Según la presente invención, la diamina fundida presenta la fórmula II, en la que A¹ es un radical aromático divalente C₂-C₄₀. Entre los

compuestos diamina alifáticos adecuados representados por la estructura II (A^1 es un radical alifático divalente C_2-C_{20}) se incluyen etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano y 1,10-diaminododecano. Entre los compuestos diamina aromáticos adecuados representados por la estructura II (A^1 es un radical aromático divalente C_2-C_{40}) se incluyen 1,4-diaminonaftaleno, 2,6-diaminonaftaleno, 4,4'-diaminobifenilo y similares. Entre los compuestos diamina cicloalifáticos adecuados representados por la estructura II (A^1 es un radical cicloalifático divalente C_4-C_{20}) se incluyen trans-1,2-diaminociclopentano, trans-1,4-(bis-aminometil)ciclohexano, y similares.

En una forma de realización, el compuesto diamina se selecciona de entre el grupo que consiste en oxidianilina, bis(4-aminofenil)sulfona, meta-fenilendiamina y para-fenilendiamina y mezclas de los mismos.

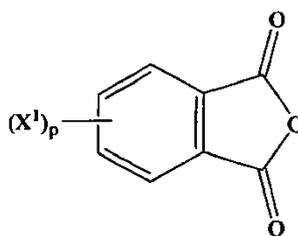
En una forma de realización preferida de la invención, el compuesto diamina se selecciona de entre el grupo representado por las estructuras III y IV:



IV

en las que R^1 y R^2 son, independientemente en cada caso, un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un radical alifático C_2-C_{20} , un radical aromático C_2-C_{40} o un radical alifático divalente C_4-C_{20} , y "n" y "m" son, independientemente, números enteros comprendidos entre aproximadamente 0 y aproximadamente 4. Son ejemplos de compuestos adecuados, meta-fenilendiamina, para-fenilendiamina, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, 2-metil-4,6-dietil-1,3-fenilendiamina, 5-metil-4,6-dietil-1,3-fenilendiamina, 1,3-diamino-4-isopropilbenceno y combinaciones de los mismos.

Los anhídridos haloftálicos utilizados según el método de la presente invención típicamente son anhídridos cíclicos representados por la estructura V:



V

en la que X^1 es cloro, bromo o flúor, y p es un número entero comprendido en el intervalo de entre 1 y 4, ambos inclusive. El anhídrido 4-cloroftálico (CAS n° 118-45-6) es un anhídrido preferido.

Tal como se ha indicado, el procedimiento de la presente invención utiliza un solvente. De esta manera, en la etapa (A) del procedimiento de la presente invención se prepara una mezcla que comprende por lo menos un anhídrido haloftálico y por lo menos un solvente. Preferentemente el solvente es un solvente inerte. Entre los solventes adecuados se incluyen diclorobencenos, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno, difenilsulfona, monoalcoxilbencenos tales como anisol, y similares, y mezclas de los mismos. En una forma de realización preferida, el solvente inerte se selecciona de manera que el punto de ebullición del sistema de solventes sea por lo menos aproximadamente $20^{\circ}C$ superior al punto de ebullición del agua bajo las condiciones de reacción existentes. Entre las condiciones de reacción existentes se incluyen la temperatura y la presión a la que se lleva a cabo la reacción de imidización. En una forma de realización, la reacción de imidización se lleva a cabo bajo presión superatmosférica (es decir, la presión es superior a 1 atmósfera). Frecuentemente el orto-diclorobenceno (o-DCB) es el solvente de elección para la reacción.

En una forma de realización, el anhídrido haloftálico se añade al solvente de elección bajo agitación vigorosa, manteniendo simultáneamente la mezcla caliente. Las temperaturas superiores a $150^{\circ}C$ resultan preferidas. El

solvente, la diamina y el anhídrido haloftálico típicamente se combinan en cantidades en las que el contenido total de sólidos durante la reacción para formar la bis(haloftalimida) no excede aproximadamente 25 por ciento en peso, más preferentemente el contenido total de sólidos durante la reacción para formar la bis(haloftalimida) no excede aproximadamente 17 por ciento en peso. El "contenido total de sólidos" expresa la proporción de los reactivos en porcentaje del peso total, incluyendo los líquidos presentes en la reacción en cualquier tiempo dado. En una forma de realización, debido a que el solvente y el agua se destilan de la mezcla de reacción, se añade solvente adicional para mantener el contenido total de sólidos dentro del intervalo preferente. La expresión contenido total de sólidos y "% de sólidos" en la presente memoria se utilizan intercambiabilmente. Lo anterior se lleva a cabo mediante la adición de solvente para compensar para cualquier incremento del contenido de sólidos.

En una segunda etapa, etapa (B), se añade por lo menos una diamina a la mezcla que comprende el anhídrido haloftálico y el solvente preparado en la etapa (A) para formar una mezcla de reacción. Se dosifica el compuesto diamina en la mezcla formada en la etapa (A). El compuesto diamina puede añadirse en forma de un sólido, de un fundido, o en solución en un solvente inerte. En una forma de realización preferida, el compuesto diamina se añade en forma de fundido caliente a una tasa de adición suficientemente lenta para garantizar una mezcla suficiente de los reactivos y para evitar el apelmazamiento indebido de los sólidos en el medio de reacción. La adición del compuesto diamina también se lleva a cabo de manera que el contenido de sólidos de la mezcla de reacción se mantenga a un nivel inferior a aproximadamente 25% en peso, más preferentemente inferior a aproximadamente 17% en peso. La mezcla de reacción formada en la etapa (B) se afirma que se caracteriza por una "proporción molar inicial de anhídrido haloftálico a diamina". La "proporción molar inicial de anhídrido haloftálico a diamina" es la proporción "real" o "verdadera" de fracciones de anhídrido haloftálico a fracciones diamina presente en la mezcla de reacción en la etapa (B). Como resultado de la incertidumbre en los pesos de los reactivos utilizados, la "proporción molar inicial de anhídrido haloftálico a diamina" típicamente presenta un valor que es diferente de la proporción calculada basándose en los pesos del anhídrido haloftálico y la diamina añadidos en las etapas (A) y (B). La incertidumbre en los pesos de anhídrido haloftálico y diamina utilizados puede ser pronunciada al llevar a cabo reacciones a gran escala. Además, el desequilibrio estequiométrico puede conducir a consecuencias no deseadas, tales como la "aglutinación" del producto bis(haloftalimida). La proporción molar "real" puede determinarse llevando a cabo un análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) de la mezcla de reacción tras la conversión de la mayor parte de los reactivos en el producto bis(haloftalimida).

Con respecto a las cantidades de anhídrido haloftálico y diamina utilizadas, resulta preferido disponer de un exceso de anhídrido haloftálico en la mezcla de reacción.

Preferentemente, se utilizan 2,01 a 3,0 equivalentes molares del anhídrido haloftálico con respecto a los compuestos diamina, más preferentemente 2,01 a 2,5 equivalentes molares del anhídrido haloftálico con respecto al compuesto diamina.

Típicamente, el producto bis(haloftalimida) se produce en forma de suspensión que se encuentra en su mayor parte libre de productos secundarios y de reactivos no reaccionados, y no resulta necesario el aislamiento y la purificación del producto bis(haloftalimida) a partir de la suspensión antes de la polimerización para formar polieterimida.

En algunas formas de realización puede añadirse un catalizador de imidización a la mezcla de reacción. Se conocen en la técnica catalizadores de imidización adecuados. Entre ellos se incluyen sales de ácidos organofosforados, particularmente fosfinatos tales como fenilfosfinato sódico (SPP) y aminas heterocíclicas tales como 4-dimetilaminopiridina (DMAP). También pueden utilizarse ácidos orgánicos e inorgánicos para catalizar esta reacción. Entre los ácidos orgánicos adecuados se incluyen ácido cloroftálico, ácido ftálico y ácido acético. Resulta generalmente preferido el fenilfosfinato sódico. El catalizador, en el caso de que se opte por su utilización, puede añadirse antes de la adición del compuesto diamina, después de la adición del compuesto diamina, o conjuntamente con el compuesto diamina. En una forma de realización preferida de la presente invención, el catalizador, utilizado en la mezcla de reacción, se añade después de la adición del compuesto diamina.

La etapa (C) del procedimiento de la presente invención comprende el calentamiento de la mezcla de reacción formada en la etapa (B) hasta una temperatura de por lo menos 100°C, opcionalmente en presencia del catalizador de imidización indicado. Típicamente, la mezcla de reacción se calienta hasta una temperatura de por lo menos 150°C, preferentemente en un intervalo de entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 250°C, y más preferentemente en un intervalo de entre aproximadamente 175°C y aproximadamente 225°C. Debe indicarse que la mezcla de reacción puede calentarse a la presión atmosférica, a presión subatmosférica o a presión superatmosférica. En el caso de que se utilicen presiones superatmosféricas, la presión típicamente es de hasta aproximadamente 5 atmósferas, para facilitar la conversión de los productos de partida en bis(haloftalimida). Típicamente la etapa (C) proporciona además la eliminación de por lo menos parte del agua de imidización, resultando de la reacción del anhídrido haloftálico con la diamina. En una forma de realización, se elimina en la etapa (C) aproximadamente 95% del agua de imidización.

En la etapa (D), la mezcla de reacción formada mediante la combinación de las etapas (A) a (C) se analiza para determinar la "proporción molar inicial de anhídrido haloftálico a diamina". Tal como se ha indicado, en procedimientos convencionales para la producción de bis(haloftalimidas), la cantidad de anhídrido haloftálico

presente en la mezcla de reacción sólo puede estimarse aproximadamente basándose en la cantidad añadida inicial. En un aspecto de la invención, puede utilizarse una herramienta analítica adecuada para determinar con precisión la cantidad de cada uno de los reactivos utilizado inicialmente. A continuación, esta información puede utilizarse para determinar si resulta necesario añadir cualquiera de los reactivos para compensar la deficiencia de los mismos. En una forma de realización de la invención, la herramienta analítica utilizada para determinar la proporción molar inicial de anhídrido haloftálico a diamina es un método cromatográfico. En una forma de realización típica de la presente invención se utiliza una técnica de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). Pueden utilizarse para monitorizar la reacción otros métodos analíticos tales como, aunque sin limitación, la cromatografía de gases, la espectroscopía de infrarrojos, la espectroscopía de ultravioletas y similares.

En la etapa (E), cualquier deficiencia estequiométrica revelada mediante la determinación de la proporción molar inicial de anhídrido haloftálico a diamina se corrige mediante la adición de anhídrido haloftálico o diamina para alcanzar una "proporción molar corregida" de anhídrido haloftálico a diamina. Típicamente, debido a que la cantidad de anhídrido haloftálico o diamina necesaria para corregir la estequiometría es pequeña, los errores de pesada pueden minimizarse utilizando equipos de medición de masas de menor tamaño, más fiables. La proporción molar corregida generalmente es mucho más similar a la proporción molar de los reactivos que se pretenden utilizar inicialmente que la proporción molar inicial. En una forma de realización adicional de la invención, la herramienta analítica utilizada para monitorizar la mezcla de reacción también se acopla a una unidad de control que es capaz de monitorizar y mantener automáticamente las relaciones estequiométricas entre los reactivos.

Una característica adicional de la presente invención es el contenido de sólidos de la mezcla de reacción que en cualquier tiempo dado durante el curso de la reacción debería ser típicamente inferior a 25% en peso, preferentemente de entre aproximadamente 10% y aproximadamente 17% en peso. La expresión "contenido de sólidos" se refiere a la proporción de los reactivos como porcentaje del peso total incluyendo los líquidos. Lo anterior se lleva a cabo mediante la adición del solvente para compensar para cualquier incremento del contenido de sólidos.

Otra forma de realización de la presente invención implica la eliminación de agua de la mezcla de reacción. El agua puede encontrarse presente en el sistema procedente de una diversidad de fuentes: el reactor o como componente de uno o más de los reactivos o solventes utilizados. Además, también se produce agua como producto secundario de la reacción de imidización. Con independencia de su origen, la presencia de agua residual en el producto bis(haloftalimida) resulta perjudicial para la reacción de polimerización para la que típicamente se pretende la bis(haloftalimida). De esta manera, en un aspecto, la presente invención proporciona un producto bis(haloftalimida) que resulta adecuado para la utilización en una reacción de polimerización para formar polieterimida. Típicamente, se elimina de la mezcla de reacción durante la etapa (C) por lo menos 95% del agua presente durante la etapa (C) de la reacción y el agua remanente se elimina durante la etapa (D). La eliminación del agua puede llevarse a cabo utilizando unos medios bien conocidos en la técnica, tales como un procedimiento de destilación. En una forma de realización de la invención, el reactor se diseña de manera que el agua se elimina eficientemente utilizando válvulas de montaje embutido, en las que las válvulas están apropiadamente diseñadas con una configuración de volumen reducido y el recipiente de reacción no presenta ninguna zona de retención de agua.

En una forma de realización, el recipiente de reacción comprende unas boquillas de pulverización desde las que se dirige solvente caliente (por ejemplo o-DCB caliente) a las salidas de las paredes del reactor con el fin de "empujar" agua del reactor dirigiendo un spray de solvente caliente sobre las superficies interiores del reactor (típicamente superficies que se encuentran sobre el nivel del contenido del recipiente de reacción) sirve para expulsar del reactor el agua que se adhiere a las paredes del reactor, y presenta el beneficio añadido de eliminar mediante lavado los reactivos sólidos y el producto de las paredes del reactor y de vuelta a la mezcla de reacción. En una forma de realización, el solvente es o-DCB que se mantiene a una temperatura de por lo menos aproximadamente 180°C.

En otra forma de realización de la invención, la eliminación del agua también se lleva a cabo mediante un procedimiento de "condensación parcial". La condensación parcial es una técnica en la que un flujo de vapor multicomponente se somete a una condensación parcial selectiva mediante el paso por un condensador mantenido a una temperatura superior al punto de ebullición de uno o más de los componentes de punto de ebullición más bajo, aunque a una temperatura inferior al punto de ebullición de por lo menos uno de los componentes de punto de ebullición más alto. A medida que el flujo de vapor multicomponente llega al condensador, los componentes de punto de ebullición más alto se condensan nuevamente en la fase líquida y pueden devolverse a la fuente, mientras que los componentes que hierven a una temperatura más alta que la temperatura a la que se mantiene el condensador, pasan por el condensador en gran parte sin condensar. Debe indicarse que lo anterior resulta extremadamente útil al intentar secar las mezclas de reacción que comprenden agua y ortodichlorobenceno (o-DCB). Típicamente, para secar dicha mezcla de reacción mediante una técnica de destilación simple, deben destilarse aproximadamente 10 volúmenes de o-DCB por cada volumen de agua destilada con el fin de secar la mezcla de reacción. La utilización de la técnica de condensación parcial reduce significativamente la cantidad de o-DCB que debe llevarse a la cabeza con el agua y después separarse del agua. El experto en la materia apreciará que los puntos de ebullición a los que se hace referencia son los puntos de ebullición del agua y el solvente bajo la condiciones en el sistema. El agua puede hervir a una temperatura superior o inferior a 100°C.

El experto en la materia apreciará que al eliminar una mezcla de agua y solvente del recipiente de reacción mediante

destilación, por lo menos una parte de los reactivos y el producto serán arrastrados hacia el exterior del recipiente de reacción con el agua y el solvente. De esta manera, en una forma de realización adicional de la presente invención, los monómeros y el solvente que han sido arrastrados del recipiente de reacción durante la reacción son separados de una fase acuosa y/o de otro modo secados para eliminar el agua. Los monómeros y el solvente a continuación son reciclados en la misma mezcla de reacción o a una mezcla de reacción posterior.

La bis(haloftalimida) producida a partir de la reacción entre el anhídrido haloftálico y el compuesto diamina en un solvente inerte opcionalmente pueden aislarse mediante técnicas convencionales, tales como la filtración, la centrifugación y similares, o la suspensión puede utilizarse para la etapa siguiente, es decir, la polimerización. Se encuentra comprendido dentro del alcance de la presente invención utilizar la suspensión sin modificación para preparar polímeros.

En una forma de realización adicional de la presente invención, se añade un catalizador de transferencia de fases en forma de una solución en el mismo solvente inerte o en un solvente inerte diferente o mezclas de los mismos, a la mezcla que comprende el producto y un solvente inerte y la mezcla resultante se seca hasta que contenga menos de 20 ppm de agua. El catalizador de transferencia de fases resulta necesario para llevar a cabo la polimerización. El secado se lleva a cabo bajo presiones superatmosféricas y a temperaturas elevadas, preferentemente a aproximadamente 220°C y a 20 psig.

En un aspecto de la invención, la bishaloftalimida se prepara utilizando un recipiente de reacción de acero inoxidable con camisa de aceite caliente, que comprende los elementos siguientes:

(A) un agitador de turbina de 4 palas,

(B) unos deflectores de reactor,

(C) unas boquillas rellenas en la parte superior del reactor para reducir espacio en el que puede permanecer atrapada el agua,

(D) una carcasa del agitador de volumen cero para reducir el espacio en el que puede permanecer atrapada el agua,

(E) unas boquillas de pulverización en la parte superior del tanque que proporcionan un spray de o-DCB caliente (180°C),

(F) unos laterales electropulidos para reducir la tendencia de los sólidos a adherirse a los laterales del recipiente,

(G) un grifo de muestreo de volumen cero,

(H) un aislamiento suficiente para garantizar que la parte superior del recipiente se mantiene caliente,

(I) una segunda camisa de aceite que puede utilizarse para calentar la parte superior del reactor en caso necesario,

(J) unos circuitos de aceite templados que pueden controlar la temperatura de las camisas superior e inferior.

El agitador y los deflectores han sido diseñados tal como se ha descrito para garantizar que se produce una mezcla eficiente de la mezcla de reacción. Lo expuesto anteriormente también garantiza que se produce suficiente contacto entre los reactivos y que no se crean puntos calientes localmente. En una forma de realización, los deflectores presentan una anchura de aproximadamente una pulgada y se encuentran separados de la pared del reactor por un hueco de aproximadamente 7,6 cm (3 pulgadas). En una forma de realización adicional, los deflectores presentan una altura que no excede el nivel líquido operativo en el tanque.

En una forma de realización, el reactor está provisto de unas boquillas reforzadas y una carcasa del agitador que presenta un volumen cero, limitando adicionalmente de esta manera una retención no deseada del agua dentro de los espacios del reactor. En determinadas formas de realización de la presente invención, el reactor está provisto de un "grifo para muestras" que se utiliza para extraer muestras para el análisis, siendo dicho grifo para muestras "de volumen cero", para garantizar que no permanece atrapada humedad en los espacios (por ejemplo tuberías) asociados al grifo para muestras. El grifo para muestras de volumen cero también está diseñado para no producir pérdidas durante la extracción de las muestras.

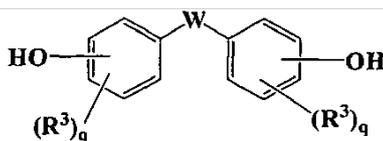
En una forma de realización, el reactor comprende por lo menos una camisa de aceite caliente. En determinadas formas de realización, la parte superior del reactor está provista de una camisa de aceite destinada a garantizar un mayor control de la temperatura. Típicamente, el reactor está provisto de unos circuitos de aceite templados que son capaces de controlar la temperatura de todos los laterales del reactor. Ventajosamente se proporciona un

aislamiento adicional para garantizar un control preciso de la temperatura. En una forma de realización, la camisa de aceite puede mantener la temperatura interna del reactor por lo menos a aproximadamente 220°C (425°F).

En una forma de realización, las superficies internas del reactor están realizadas en acero inoxidable y opcionalmente se electropulen. El electropulido es un procedimiento que se utiliza para suavizar, pulir, desbarbar y limpiar el acero inoxidable mediante la eliminación selectiva de elementos irregulares sobre la superficie del metal. Al electropulir el acero inoxidable, se elimina el hierro elemental y se forma una capa de óxido rica en cromo sobre la superficie. Esta película de óxido es más gruesa sobre las depresiones y más delgada sobre los salientes. En los salientes, la resistencia eléctrica es mínima y la densidad de corriente es máxima; por lo tanto, los efectos del electropulido también son mayores en estos sitios. La capa de óxido proporciona además una absorción de humedad mínima, limpieza de la superficie y una elevada resistencia a la corrosión. De esta manera, en reactores que han sido sometidos a electropulido, las paredes del reactor típicamente se encuentran libres de grietas y agujeros. Además, los sólidos típicamente no se adhieren a las paredes, reduciendo de esta manera el apelmazamiento de sólidos dentro del reactor.

Cada uno de los elementos del reactor expuestos proporciona un mayor control de la reacción de formación de bis(haloftalimidas). De esta manera, los elementos del reactor dados a conocer ayudan a garantizar que: (a) la reacción transcurre hasta completarse, (b) se minimiza la formación de productos secundarios, (c) se minimiza el apelmazamiento de sólidos o los sólidos que se adhieren a las paredes del reactor, y (d) el producto bis(haloftalimida) comprende menos de 20 ppm de agua.

También se encuentra comprendido dentro del alcance de la invención producir polieterimidas a partir de una mezcla de solvente y bis(haloftalimida) producida según el método de la presente invención. En una forma de realización, se añade a la mezcla de solvente y bis(haloftalimida) por lo menos un comonomero en forma de una suspensión o de una solución. El comonomero o comonomeros típicamente comprenden una sal metálica (por ejemplo la sal disódica de bisfenol A) de por lo menos un bisfenol que presenta la estructura VI:



VI

en la que R³ es un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un radical alifático C₁-C₁₂, un radical cicloalifático C₃-C₁₂ o un radical aromático C₃-C₁₂; q es, independientemente en cada aparición, un número entero entre 0 y 4, ambos inclusive; W es un enlace, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un átomo de selenio, un grupo SO₂, un grupo SO, un grupo CO, un radical alifático C₁-C₂₀, un radical cicloalifático C₃-C₂₀ o un radical aromático C₃-C₂₀. La reacción de la sal metálica de bifenil VI con la bis(haloftalimida) preparada según el procedimiento de la presente invención proporciona composiciones de polieterimida. Típicamente, la sal metálica del bisfenol es una sal de metal alcalino o una sal de metal alcalino-térreo del bisfenol. En una forma de realización alternativa, el comonomero o comonomeros comprenden una sal metálica (por ejemplo la sal disódica del resorcinol) de un dihidroxibenceno. Los dihidroxibencenos se ilustran mediante el resorcinol, la hidroquinona, la metilhidroquinona y similares.

Ejemplos

Se proporcionan los ejemplos siguientes para proporcionar al experto ordinario en la materia una descripción detallada de cómo se evalúan los procedimientos reivindicados en la presente memoria y no pretenden limitar el alcance de la invención. A menos que se indique lo contrario, las partes se expresan en peso y la temperatura, en °C.

Para la reacción se utilizó un reactor de acero inoxidable de 500 galones con camisa de aceite caliente con la configuración indicada en las especificaciones. El recipiente se cargó con anhídrido cloroftálico (CIPA)/o-diclorobenceno (o-DCB) con un contenido de sólidos de aproximadamente 12%, 355,9 libras de peso seco de CIPA. El material se calentó bajo reflujo antes del análisis mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) para determinar la proporción molar de diácidos a anhídridos. La solución también se analizó para 3- y 4-CIPA y anhídrido ftálico. Se añadió anhídrido ftálico en esta etapa como detenedor de cadena.

A continuación, se dosificó lentamente meta-fenilendiamina (mPD) fundida (103,5 libras), durante un periodo de 2 a 4 horas a la mezcla de reacción, que se mantuvo a una temperatura comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 175°C y aproximadamente 180°C (350°F a 356°F), bajo agitación. La temperatura del aceite en la camisa del reactor se fijó en 204°C (400°F). El agua de imidización y el o-DCB se llevaron a la cabeza y se condensaron. No se dejó que el % de sólidos del CIPAMI en el reactor superase el 17%. Se añadió o-DCB caliente

al reactor para mantener los sólidos en el nivel deseado (15% a 17%). La carga inicial de mPD era de 1,5 libras inferior a la cantidad requerida de mPD para que el producto CIPAMI fuese rico en anhídrido. Esto se llevó a cabo para evitar la adherencia del material a los laterales del recipiente. En este nivel de contenido de sólidos, la mezcla no newtoniana se agitó con suficiente eficiencia en donde el material se mezclaba bien en el reactor y no se producían zonas estancadas dentro del tanque.

Tras completar la adición de mPD y tras eliminar la parte principal de agua del tanque, se extrajo una muestra de la mezcla de reacción y se determinó mediante HPLC la estequiometría de la mezcla de reacción. Se añadió solución de CIPA adicional hasta que la estequiometría de CIPAMI fuese 0,05% a 0,3% molar rica en CIPA respecto a la cantidad de mPD cargada en el reactor. El procedimiento de análisis funcionó muy bien tras eliminar la mayor parte del agua. La realización de la reacción a prácticamente el reflujo lo facilitó. Lo anterior resultó en un registro de HPLC limpio, y generalmente no se encontraban ácidos clorofálticos que complicasen la determinación de la estequiometría. Además, la mayor parte de los ácidos bis-amida presentaban anillos cerrados y la mayor parte de la monoamina había reaccionado con CIPA. El CIPA y las monoimididas se encontraban claramente delineados en el registro de HPLC resultante de llevar a cabo la reacción tal como se ha indicado anteriormente.

Tras ajustar la CIPAMI a la estequiometría deseada, se añadió catalizador de imidización fenilfosfinato sódico (SPP) a la mezcla de reacción y se secó CIPAMI en el modo de control del nivel a presión atmosférica en presencia del catalizador de imidización. De esta manera, se eliminó el o-DCB del tanque, mientras se pulverizaba o-DCB seco caliente al interior del espacio de cabeza del reactor, manteniendo simultáneamente un nivel (peso) constante en el reactor. De esta manera se fuerza hacia arriba y hacia el exterior del reactor cualquier agua restante en la cabeza del reactor. Tras secar la cabeza del reactor (<20 ppm de o-DCB), se extrajo suficiente o-DCB del tanque para proporcionar CIPAMI en una proporción de 20% a 25% de sólidos. Este procedimiento resultó en cantidades insignificantes de CIPAMI adherido a las paredes del recipiente. Cualquier CIPAMI que se adhiriese a las paredes se eliminó con una boquilla de pulverización o se disolvió durante la reacción de polimerización posterior (es decir, no se encuentra fuertemente adherido a las paredes). Lo anterior dio lugar a polímero con niveles muy bajos y aceptables de CIPAMI residual.

Ejemplo 2

Se siguió el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1. En la etapa final, se dejó fuera de la reacción el catalizador de imidización SPP y se secó el CIPAMI bajo presión (18 a 25 psig) a una temperatura comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 218°C y aproximadamente 250°C (425°F a 480°F), con un contenido de sólidos de entre aproximadamente 15% y 17%. Se utilizó un spray de o-DCB caliente para empujar el agua en el recipiente en el modo de control del nivel. Tras observar que el o-DCB de cabeza contenía menos de 20 ppm de agua, se redujo la presión del recipiente y se ajustó la cantidad de CIPAMI sólido en la suspensión a un intervalo de entre aproximadamente 20% y aproximadamente 25% de sólidos inmediatamente antes de la reacción de polimerización.

Tras completar la reacción de polimerización en el recipiente de imidización/polimerización, la mezcla de reacción se transfirió al recipiente de enfriamiento. A continuación, se lavó el recipiente de polimerización con o-DCB caliente para limpiar el tanque. Se descubrió que este enjuague contenía cantidades indetectables de CIPAMI y a continuación se envió hacia el tanque de refrescamiento en caso de que no se encontrase CIPAMI residual adherido a las paredes. El polímero preparado mediante este procedimiento contenía menos de 100 ppm de CIPAMI. Los lotes en los que no se siguieron estas condiciones (nivel elevado de sólidos, temperatura más alta del aceite, falta de control estático durante la adición de mPD) contenían 1.000 a 3.000 ppm de CIPAMI.

El o-DCB/agua recogida del condensador del reactor contenía un 'precipitado' que se creía que comprendía aductos de CIPA y mPD. o-DCB que comprendía este precipitado se utilizó posteriormente en la preparación de un lote adicional de CIPAMI.

La invención ha sido descrita en detalle haciendo referencia particular a formas de realización preferidas de la misma, aunque el experto en la materia apreciará que pueden llevarse a cabo variaciones y modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

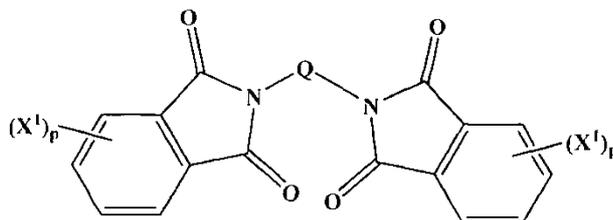
1. Procedimiento para preparar una bis(haloftalimida), comprendiendo dicho procedimiento:

- 5 (A) preparar una mezcla que comprende por lo menos un anhídrido haloftálico y por lo menos un solvente,
- (B) añadir a la mezcla formada en la etapa (A) por lo menos una diamina fundida para formar una mezcla de reacción, estando caracterizada dicha mezcla de reacción porque presenta "una proporción molar inicial de anhídrido haloftálico a diamina", en el que dicha por lo menos una diamina fundida presenta la fórmula $H_2N-A^1-NH_2$, en la que A^1 es un radical aromático divalente C_2-C_{40} ;
- 10 (C) calentar la mezcla de reacción formada en la etapa (B) hasta una temperatura de por lo menos $100^\circ C$, opcionalmente en presencia de un catalizador de imidización, y eliminar por lo menos 95% del agua de imidización;
- 15 (D) analizar la mezcla de reacción formada mediante la combinación de las etapas (A)-(C) para determinar la proporción molar inicial de anhídrido haloftálico a diamina; y
- (E) añadir anhídrido o diamina a la mezcla formada mediante la combinación de las etapas (A)-(C) para alcanzar una "proporción molar corregida" de anhídrido haloftálico a diamina, encontrándose comprendida dicha proporción molar corregida en un intervalo de entre aproximadamente 2,01 y aproximadamente 2,3, y calentar hasta una temperatura de por lo menos $100^\circ C$ con el fin de obtener una mezcla de producto bis(haloftalimida) que se encuentra sustancialmente libre de agua.
- 20

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho análisis de la mezcla de reacción formada mediante la combinación de las etapas (A)-(C) para determinar la proporción molar inicial de anhídrido haloftálico a diamina comprende determinar una concentración de anhídrido haloftálico, una concentración de producto secundario ácido haloftálico y una concentración de producto intermedio monoamina de monoftalimidia en la mezcla de reacción formada mediante la combinación de etapas (A)-(C).

30

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha bis(haloftalimida) presenta la estructura I



I

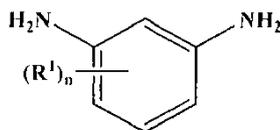
en la que X y X son, independientemente, flúor, cloro, bromo o yodo, y Q es un radical aromático divalente C_2-C_{40} ; p es, independientemente en cada caso, un número entero comprendido entre 1 y 4.

35

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el anhídrido haloftálico es anhídrido 4-cloroftálico, anhídrido 3-cloroftálico, anhídrido 4-fluoroftálico, anhídrido 3-fluoroftálico o una mezcla que comprende por lo menos dos de los anteriores.

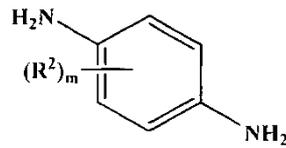
40 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha por lo menos una diamina se selecciona de entre el grupo que consiste en oxidianilina y bis(4-aminofenil)sulfona.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha diamina se selecciona de entre el grupo que consiste en diaminas III y diaminas IV aromáticas:



III

45



IV

en las que R^1 y R^2 son, independientemente en cada caso, un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un radical alifático C_2-C_{20} , un radical aromático C_2-C_{40} , o un radical cicloalifático C_4-C_{20} ; y "n" y "m" son, independientemente, números enteros comprendidos entre 0 y 4.

- 5
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que cada una de las etapas (A)-(C) y (E) están caracterizadas porque presentan un contenido de sólidos en porcentaje, siendo dicho contenido de sólidos en porcentaje inferior a aproximadamente 17% de sólidos.
- 10
8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (C) y opcionalmente la etapa (E) comprende además destilar agua de la mezcla de reacción a través de un condensador mantenido a una temperatura superior al punto de ebullición del agua e inferior al punto de ebullición del solvente, en el que el punto de ebullición del solvente es superior al punto de ebullición del agua.
- 15
9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el anhídrido haloftálico comprende anhídrido 3-cloroftálico y anhídrido 4-cloroftálico.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el anhídrido haloftálico comprende: anhídrido 4-cloroftálico, el solvente comprende ortodichlorobenceno y la diamina comprende meta-fenilén-diamina y para-fenilén-diamina.