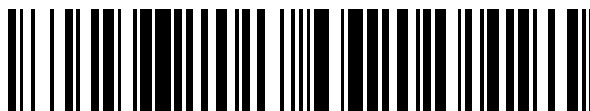


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 922**

51 Int. Cl.:

C08G 73/12 (2006.01)

C08G 65/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2004** **E 04780606 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016** **EP 1660560**

54 Título: **Procedimiento catalizado por transferencia de fase para la preparación de polieterimidas**

30 Prioridad:

25.08.2003 US 647889

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

04.07.2016

73 Titular/es:

SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)
Plasticslaan 1
4612 PX Bergen op Zoom, NL

72 Inventor/es:

BRUELLE, DANIEL, JOSEPH;
ACAR, HAVVA, YAGCI;
KHOURI, FARID, FOUAD;
GUGGENHEIM, THOMAS, LINK;
WOODRUFF, DAVID, WINFIELD y
JOHNSON, NORMAN, ENOCH

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 575 922 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 catalizado por transferencia de fase para la preparación de polieterimidias

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a la preparación de polímeros de poliéter y más particularmente a un procedimiento mejorado para tal preparación en una reacción catalizada de transferencia de fase. En una realización particular, la invención se refiere a la preparación de polieterimidias en una reacción catalizada de transferencia de fase.

Las polieterimidias se han convertido en un género importante de resinas sometidas a ingeniería a causa de sus excelentes propiedades. Convencionalmente, se han preparado por reacción de una diamina aromática con un dianhídrido aromático. Sin embargo, este procedimiento tiene la desventaja de que requiere numerosas etapas para la preparación del dianhídrido, que incluyen, por ejemplo, la conversión de anhídrido ftálico en una N-alquilimida, nitración de dicha N-alquilimida, desplazamiento del grupo nitro con una sal de metal alcalino de un hidrocarburo aromático dihidroxisustituido y una reacción de intercambio con anhídrido ftálico para proporcionar el dianhídrido.

También se conoce desde hace tiempo la preparación de polieterimidias mediante una reacción de desplazamiento de una sal de metal alcalino de un hidrocarburo aromático dihidroxisustituido con una bis(ftalimida sustituida) aromática. Tal como se desarrolló originalmente, esta reacción requería el uso de disolventes apróticos dipolares caros y el producto tendía a desarrollar coloración y a contaminarse con diversos productos secundarios.

El documento de Patente de Estados Unidos 5.229.482 desvela un procedimiento de desplazamiento para la preparación de polieterimidias a partir de bis(cloroftalimidias) usando un disolvente de baja polaridad tal como o-diclorobenceno, en presencia de un catalizador de transferencia de fase térmicamente estable tal como un haluro de hexaalquilguanidinio. El documento de Patente de Estados Unidos 5.830.974 desvela un procedimiento similar que usa un monoalcoxibenceno tal como anisol como disolvente. Estos procedimientos hicieron posible, por primera vez, vislumbrar la producción comercial de polieterimidias mediante el procedimiento de desplazamiento.

No obstante, permanecen por resolver varios problemas para el desarrollo óptimo de la reacción de desplazamiento para la preparación de polieterimida. En primer lugar, no ha existido ningún procedimiento para controlar el peso molecular del producto, que no fuera limitar el tiempo de reacción. En segundo lugar, la cantidad de catalizador de transferencia de fase requerida para la preparación de la polieterimida con un rendimiento considerable es elevada, por lo general del orden de un 5 por ciento en moles basado en la bis(cloroftalimida). En tercer lugar, el producto contiene por lo general proporciones relativamente grandes, por lo general un 8-10 % en peso, de oligómeros cíclicos. Aunque la preparación y polimerización por apertura de anillo de los oligómeros de polieterimida cíclicos puede ser una alternativa útil a otros procedimientos de polimerización, la presencia de tales oligómeros como productos secundarios en el polímero lineal puede afectar adversamente sus propiedades y aumentar su polidispersidad (M_w/M_n). En cuarto lugar, no se conocen procedimientos de protección de extremos que podrían minimizar los problemas que son resultado de la presencia de grupos terminales reactivos. En quinto lugar, se desconocen los efectos de variables tales como nivel de impurezas y equilibrio estequiométrico de los reactivos.

Por lo tanto, resulta interesante continuar el desarrollo del procedimiento de desplazamiento de la preparación de polieterimida y optimizar el mismo.

Sumario de la invención

La presente invención se basa en una serie de estudios que identificaron varias variables en el procedimiento de desplazamiento y condujeron al descubrimiento de condiciones óptimas para el mismo.

En una realización, la invención es un procedimiento de preparación de un polímero de poliéter aromático que comprende poner en contacto, en un disolvente de baja polaridad, cantidades sustancialmente equimolares de al menos una sal de metal alcalino de un hidrocarburo aromático dihidroxisustituido y al menos un bis((N-(cloroftalimido))-compuesto aromático, en presencia de un catalizador de transferencia de fase que es sustancialmente estable a las temperaturas empleadas; comprendiendo dicho procedimiento al menos la realización (E)

(A) emplear disolvente sustancialmente seco, sal de metal alcalino y bis(N-(cloroftalimido))-compuesto aromático de un modo tal que la mezcla de reacción que comprende los mismos contenga al menos aproximadamente 20 ppm en peso de agua;

(B) iniciar la reacción mediante la adición de catalizador de transferencia de fase en la que el nivel de sólidos de polímero en dicho disolvente esté en un valor de al menos aproximadamente un 15 % y a continuación concentrar la mezcla durante la reacción hasta que dicho valor esté en el intervalo entre aproximadamente un 25 % de nivel de sólidos de polímero y aproximadamente un 60 % de nivel de sólidos de polímero;

(C) mantener el nivel combinado de dicha sal de metal alcalino y bis(N-(cloroftalimido))-compuesto aromático en dicho disolvente en un valor en el intervalo entre aproximadamente un 25 % de nivel de sólidos de polímero y

aproximadamente un 60 % de nivel de sólidos de polímero;

(D) comenzar dicho contacto usando un exceso molar de dicho bis(N-(cloroftalimido))compuesto aromático hasta aproximadamente un 5 % y posteriormente añadir sal de metal alcalino al menos una vez para permitir un polímero de poliéter de un peso molecular deseado;

- 5 (E) emplear sal de metal alcalino que tenga menos de aproximadamente un 25 % de partículas con un diámetro de más de aproximadamente 200 nm; y

(F) emplear al menos uno de

(1) una sal de metal alcalino que sea estequiométricamente pura o contenga al menos aproximadamente un 0,3 % en moles de hidrocarburo aromático dihidroxisustituido o de hidróxido sódico libre, y

- 10 (2) un bis(N-(cloroftalimido))compuesto aromático que sea estequiométricamente puro o contenga un exceso de grupos anhídrido en una proporción de hasta un 0,5 % en moles, contenga ftalidas en una proporción no mayor de aproximadamente 1000 ppm, y contenga ácidos clorobenzoicos en una proporción no mayor de aproximadamente un 0,15 % en moles.

- 15 Diversas otras características, aspectos, y ventajas de la presente invención se harán más evidentes por referencia a la siguiente descripción y a las reivindicaciones anexas.

Breve descripción de las figuras

Las FIGURAS 1-6 son representaciones gráficas de los resultados de los Ejemplos 12-15 y 17-25. Los pesos moleculares en las FIGURAS 1-6, leídos en los ejes y de los gráficos, son en kg/mol; es decir, son los pesos moleculares convencionales en g/mol divididos por 1000.

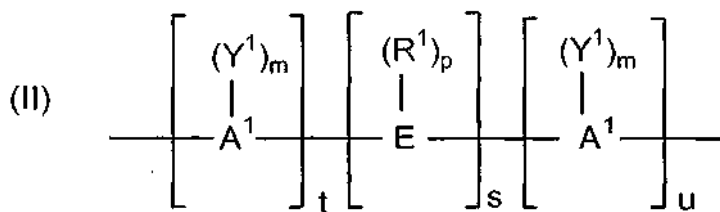
Descripción detallada

Las sales de metal alcalino de hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituídos que se emplean en la presente invención son por lo general sales sódicas o potásicas. Las sales sódicas se usan a menudo en realizaciones particulares a causa de su disponibilidad y coste relativamente bajo.

Los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituídos adecuados incluyen los representados por la fórmula (I):

- 25 (I) HO---D---OH

en la que D es un radical aromático divalente. En algunas realizaciones, D tiene la estructura de fórmula (II):

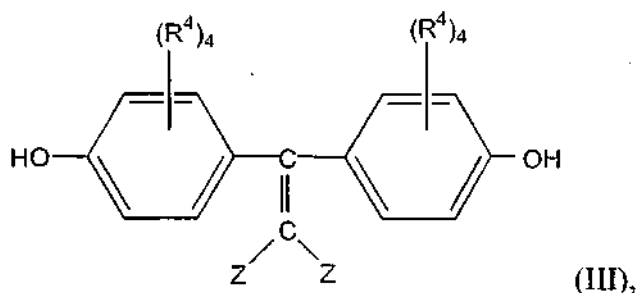


- en la que A¹ representa un grupo aromático que incluye, pero no se limita a, fenileno, bifenileno, naftileno, etc. En algunas realizaciones E puede ser un grupo alquileo o alquilideno que incluye, pero no se limita a, metileno, etileno, etilideno, propileno, propilideno, isopropilideno, butileno, butilideno, isobutilideno, amileno, amilideno, isoamilideno, etc. En otras realizaciones cuando E es un grupo alquileo o alquilideno, también puede consistir en dos o más grupos alquileo o alquilideno conectados por un resto diferente de alquileo o alquilideno, que incluye, pero no se limita a, una unión aromática; una unión de nitrógeno terciario; una unión éter; una unión carbonilo; una unión que contiene silicio, silano, siloxi; o una unión que contiene azufre que incluye, pero no se limita a, sulfuro, sulfóxido, sulfona, etc.; o una unión que contiene fósforo que incluye, pero no se limita a, fosfinilo, fosfonilo, etc. En otras realizaciones E puede ser un grupo cicloalifático que incluye, pero no se limita a, ciclopentilideno, ciclohexilideno, 3,3,5-trimetilciclohexilideno, metilciclohexilideno, 2-[2.2.1]-bicycloheptilideno, neopentilideno, ciclopentadecilideno, ciclododecilideno, adamantilideno, etc.; una unión que contiene azufre, que incluye, pero no se limita a, sulfuro, sulfóxido o sulfona; una unión que contiene fósforo, que incluye, pero no se limita a, fosfinilo o fosfonilo; una unión éter; un grupo carbonilo; un grupo nitrógeno terciario; o una unión que contiene silicio que incluye, pero no se limita a, silano o siloxi. R¹ representa hidrógeno o un grupo hidrocarburo monovalente que incluye, pero no se limita a, alqueno, alilo, alquilo, arilo, aralquilo, alquarilo, o cicloalquilo. En diversas realizaciones un grupo hidrocarburo monovalente de R¹ puede estar sustituido con halógeno, particularmente sustituido con flúor o cloro, por ejemplo tal como en dicloroalquilideno, particularmente gem-dicloroalquilideno. Y¹ puede ser independientemente en cada aparición un átomo inorgánico que incluye, pero no se limita a, halógeno (flúor, bromo, cloro, yodo); un grupo

inorgánico que contiene más de un átomo inorgánico que incluye, pero no se limita a, nitro; un grupo orgánico que incluye, pero no se limita a, un grupo hidrocarburo monovalente que incluye, pero no se limita a, alqueno, alilo, alquilo, arilo, aralquilo, alquarilo, o cicloalquilo, o un grupo oxi que incluye, pero no se limita a, OR^2 en la que R^2 es un grupo hidrocarburo monovalente que incluye, pero no se limita a, alquilo, arilo, aralquilo, alquarilo, o cicloalquilo; siendo únicamente necesario que Y^1 sea inerte a y no se vea afectado por los reactivos y las condiciones de reacción usados para preparar el polímero. En algunas realizaciones particulares Y^1 comprende un grupo halo o un grupo alquilo C_1-C_6 . La letra "m" representa cualquier número entero desde e incluyendo cero al número de posiciones en A^1 disponibles para sustitución; "p" representa un número entero desde e incluyendo cero al número de posiciones en E disponibles para sustitución; "t" representa un número entero igual a al menos uno; "s" representa un número entero igual a cero o uno; y "u" representa cualquier número entero incluyendo cero.

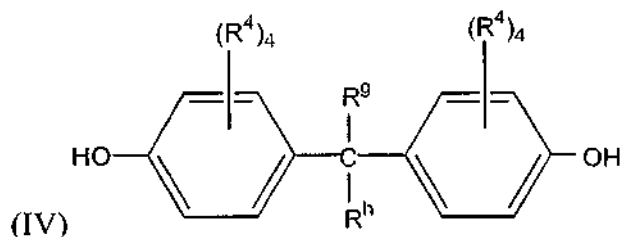
En los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituídos en los que D está representado por la fórmula (II) anterior, cuando está presente más de un sustituyente Y^1 , pueden ser iguales o diferentes. Lo mismo se aplica para el sustituyente R^1 . Cuando "s" es cero en la fórmula (II) y "u" no es cero, los anillos aromáticos están unidos directamente mediante un enlace covalente sin ningún alquilideno ni otro puente intermedio. Las posiciones de los grupos hidroxilo e Y^1 en los restos nucleares aromáticos A^1 se pueden variar en las posiciones orto, meta, o para y las agrupaciones pueden estar en una relación vecinal, asimétrica o simétrica, donde dos o más átomos de carbono en el anillo del resto de hidrocarburo están sustituidos con grupos Y^1 e hidroxilo. En algunas realizaciones particulares los parámetros "t", "s", y "u" tienen cada uno el valor de uno; los dos radicales A^1 son radicales fenilo sin sustituir; y E es un grupo alquilideno tal como isopropilideno. En algunas realizaciones particulares los dos radicales A^1 son p-fenilo, aunque ambos pueden ser o- o m-fenilo o uno o- o m-fenilo y el otro p-fenilo.

En algunas realizaciones de los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituídos E puede ser un grupo alquilideno insaturado. Los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituídos adecuados de este tipo incluyen los de fórmula (III):



donde cada R^4 es independientemente hidrógeno, cloro, bromo o un grupo hidrocarburo o hidrocarburoxi monovalente C_{1-30} , cada Z es hidrógeno, cloro o bromo, sometido a la condición de que al menos un Z es cloro o bromo.

Los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituídos adecuados también incluyen los de fórmula (IV):

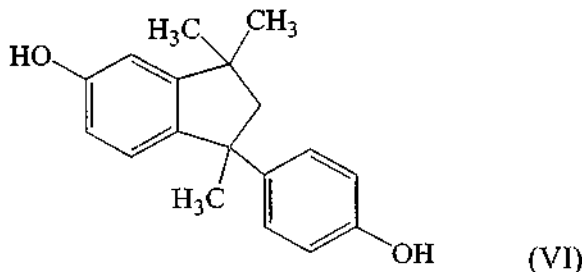
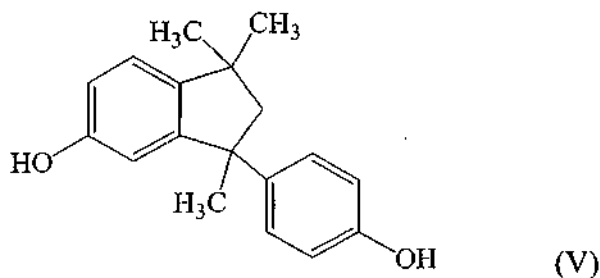


donde cada R^4 es independientemente como se ha definido anteriormente en el presente documento, y R^g y R^h son independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarburo C_{1-30} .

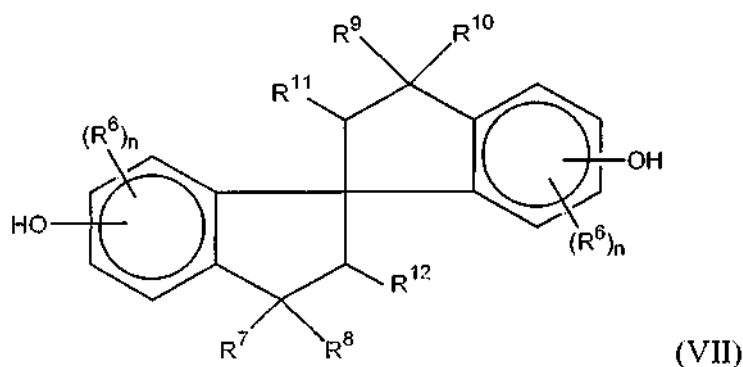
En realizaciones de la presente invención los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituídos que se pueden usar incluyen los que se desvelan con nombre o fórmula (genérica o específica) en los documentos de Patente de Estados Unidos 2.991.273, 2.999.835, 3.028.365, 3.148.172, 3.271.367, 3.271.368, y 4.217.438. En algunas realizaciones de la invención los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituídos incluyen 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)difenol; 4,4'-bis(3,5-dimetil)difenol; 1,1-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)ciclohexano; 4,4-bis(4-hidroxifenil)heptano; 2,4'-dihidroxidifenilmetano; bis(2-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxi-5-nitrofenil)metano; bis(4-hidroxi-2,6-dimetil-3-metoxifenil)metano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,2-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,1-bis(4-hidroxi-2-clorofenil)etano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (conocido habitualmente como bisfenol A); 2,2-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-

etilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-iso-propilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)propano; 3,5,3',5'-tetracloro-4,4'-dihidroxifenil)propano; bis(4-hidroxifenil)ciclohexilmetano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)-1-fenilpropano; 2,4'-dihidroxifenilsulfona; dihidroxinaftaleno; 2,6-dihidroxinaftaleno; hidroquinona; resorcinol; resorcinoles sustituidos con alquilo C_{1-3} ; 2,2-bis-(4-hidroxifenil)butano; 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano; 1,1-bis-(4-hidroxifenil)ciclohexano; 5 bis-(4-hidroxifenilo); sulfuro de bis-(4-hidroxifenilo); 2-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil)propano; 2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil)propano; 2-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano; bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)metano; 1,1-bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)etano; 2,2-bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)propano; 2,4-bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano; 3,3-bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)pentano; 1,1-bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)ciclopentano; 1,1-bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)ciclohexano; y sulfuro de bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenilo). En una realización particular el hidrocarburo 10 aromático dihidroxisustituido comprende bisfenol A.

En algunas realizaciones de hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituidos cuando E es un grupo alquileo o alquilideno, dicho grupo puede ser parte de uno o más anillos condensados unidos a uno o más grupos aromáticos 15 que portan un sustituyente hidroxilo. Los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituidos adecuados de este tipo incluyen los que contienen unidades estructurales de indano tal como se representa mediante la fórmula (V), compuesto que es 3-(4-hidroxifenil)-1,1,3-trimetilindan-5-ol, y mediante la fórmula (VI), compuesto que es 1-(4-hidroxifenil)-1,3,3-trimetilindan-5-ol:



También se incluyen entre los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituidos adecuados del tipo que comprenden uno 20 o más grupos alquileo o alquilideno como parte de anillos condensados los 2,2,2',2'-tetrahidro-1,1'-espirobij[1H-indeno]diones que tienen la fórmula (VII) :



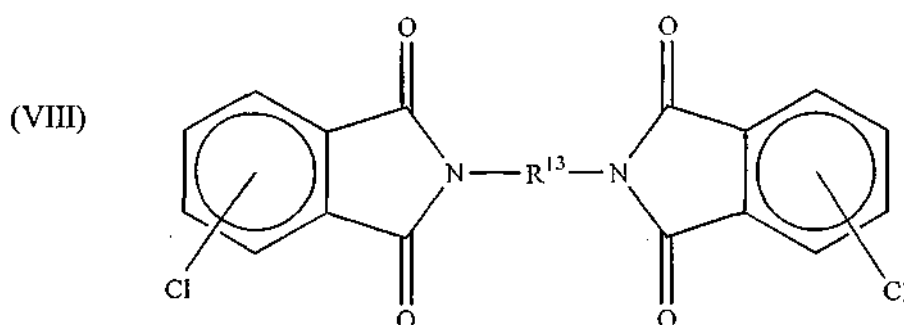
en la que cada R^6 se selecciona independientemente entre radicales hidrocarburo monovalentes y radicales 25 halógeno; cada R^7 , R^8 , R^9 , y R^{10} es independientemente alquilo C_{1-6} ; cada R^{11} y R^{12} es independientemente H o alquilo C_{1-6} ; y cada n se selecciona independientemente entre números enteros positivos que tienen un valor de 0 a

3 inclusive. En una realización particular el 2,2,2',2'-tetrahydro-1,1'-espirobi[1H-indeno]diol es 2,2,2',2'-tetrahydro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[1H-indeno]-6,6'-diol (conocido en ocasiones como "SBI"). También se pueden emplear mezclas de sales de metal alcalino derivadas de mezclas de cualquiera de los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituidos anteriores.

- 5 El término "alquilo", como se usa en las diversas realizaciones de la presente invención, pretende indicar radicales alquilo lineal, alquilo ramificado, aralquilo, cicloalquilo, bicicloalquilo, tricicloalquilo y policicloalquilo que contienen átomos de carbono e hidrógeno, y que contienen opcionalmente átomos además de carbono e hidrógeno, por ejemplo átomos seleccionados entre los Grupos 15, 16 y 17 de la Tabla Periódica. El término "alquilo" también incluye la parte a alquilo de grupos alcóxido. En diversas realizaciones los radicales alquilo normal y ramificado son
- 10 los que contienen de 1 a aproximadamente 32 átomos de carbono, e incluyen a modo de ejemplos ilustrativos no limitantes alquilo C1-C32 opcionalmente sustituido con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C1-C32, cicloalquilo C3-C15 o arilo; y cicloalquilo C3-C15 opcionalmente sustituido con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C1-C32. Algunos ejemplos ilustrativos particulares comprenden metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo y dodecilo. Algunos
- 15 ejemplos no limitantes ilustrativos de radicales cicloalquilo y bicicloalquilo incluyen ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, cicloheptilo, bicicloheptilo y adamantilo. En diversas realizaciones los radicales aralquilo son los que contienen de 7 a aproximadamente 14 átomos de carbono; estos incluyen, pero no se limitan a, bencilo, fenilbutilo, fenilpropilo, y feniletilo. En diversas realizaciones los radicales arilo usados en las diversas realizaciones de la presente invención son los radicales arilo sustituidos o sin sustituir que contienen de 6 a 18 átomos de carbono en el anillo. Algunos ejemplos no limitantes ilustrativos de estos radicales arilo incluyen arilo C6-C15 opcionalmente
- 20 sustituido con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C1-C32, cicloalquilo C3-C15 o arilo. Algunos ejemplos ilustrativos particulares de radicales arilo comprenden fenilo sustituido o sin sustituir, bifenilo, toliilo y naftilo.

Los bis(N-(cloroftalimido))compuestos aromáticos (en lo sucesivo en el presente documento en ocasiones simplemente "biscloroftalimiditas") empleados de acuerdo con la invención se preparan en diversas realizaciones por

25 reacción de una diamina con dos equivalentes de un anhídrido e incluyen, pero no se limitan a, los que tienen la fórmula (VIII):

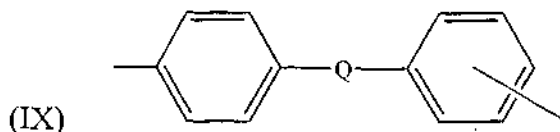


- En diversas realizaciones de la invención, R^{13} de la fórmula (VIII) deriva de una diamina seleccionada entre el grupo que consiste en diaminas alifáticas, aromáticas, y heterocíclicas. Algunos restos alifáticos a modo de ejemplo
- 30 incluyen, pero no se limitan a, radicales alquilo de cadena lineal, ramificados y cicloalquilo, y sus derivados sustituidos. Los radicales alquilo de cadena lineal y ramificados son por lo general los que contienen de 2 a 22 átomos de carbono, e incluyen a modo de ejemplos ilustrativos no limitantes etilo, propilo, butilo, neopentilo, hexilo, dodecilo. Los radicales cicloalquilo son por lo general los que contienen de 3 a 22 átomos de carbono en el anillo. Algunos ejemplos ilustrativos no limitantes de radicales cicloalquilo incluyen ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, y cicloheptilo. En diversas realizaciones los dos grupos amino de los restos alifáticos derivados de
- 35 diamina están separados entre sí por al menos dos y en ocasiones por al menos tres átomos de carbono. En realizaciones particulares para diaminas, los dos grupos amino están en las posiciones alfa, omega de un radical alquilo de cadena lineal o ramificado, o sus derivados sustituidos; o en las posiciones 1,4 de un radical cicloalquilo o sus derivados sustituidos. En diversas realizaciones los sustituyentes para dichos restos alifáticos incluyen uno o
- 40 más grupos halógeno, tales como flúor, cloro, o bromo, o las mezclas de los mismos; o uno o más grupos arilo, tales como grupos fenilo, grupos fenilo sustituidos con alquilo o halógeno, o las mezclas de los mismos. En algunas realizaciones los sustituyentes para los restos alifáticos, cuando están presentes, son cloro o fenilo sin sustituir.

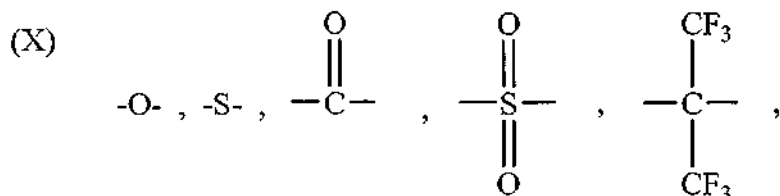
En otras realizaciones, R^{13} de las fórmulas (VIII) comprende un radical orgánico divalente seleccionado entre radicales hidrocarburo aromático que tienen de 6 a aproximadamente 22 átomos de carbono y derivados sustituidos

45 de los mismos. En diversas realizaciones dichos radicales hidrocarburo aromático pueden ser monocíclicos, policíclicos o condensados.

En otras realizaciones más, R^{13} de las fórmulas (VIII) comprende radicales hidrocarburo aromático divalentes de fórmula general (IX)



en la que el isómero posicional sin asignar alrededor del anillo aromático está en meta o para con respecto a Q, y Q es un enlace covalente o un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en las fórmulas (X):



- 5 y un grupo alquileo o alquilideno de fórmula C_yH_{2y} , en la que y es un número entero de 1 a 5 inclusive. En algunas realizaciones particulares y tiene el valor de uno o dos. Algunos grupos de unión ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, metileno, etileno, etilideno, vinilideno, vinilideno sustituido con halógeno, e isopropilideno. En otras realizaciones particulares, el isómero posicional sin asignar alrededor de anillo aromático en la fórmula (IX) está en para con respecto a Q.
- 10 En diversas realizaciones los dos grupos amino en los radicales hidrocarburo aromático derivados de diamina están separados por al menos dos y en ocasiones por al menos tres átomos de carbono del anillo. Cuando el grupo o grupos amino están ubicados en diferentes anillos aromáticos de un resto aromático policíclico, a menudo se separaron de la unión directa o del resto de unión entre dos anillos aromáticos cualesquiera por al menos dos y en ocasiones por al menos tres átomos de carbono del anillo. Algunos ejemplos ilustrativos no limitantes de radicales
- 15 hidrocarburo aromático incluyen fenilo, bifenilo, naftilo, bis(fenil)metano, bis(fenil)-2,2-propano, y sus derivados sustituidos. En realizaciones particulares los sustituyentes incluyen uno o más grupos halógeno, tales como flúor, cloro, o bromo, o mezclas de los mismos; o uno o más grupos alquilo de cadena lineal, ramificados, o cicloalquilo que tienen de 1 a 22 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, terc-butilo, o las mezclas de los mismos. En realizaciones particulares los sustituyentes para los radicales hidrocarburo aromático, cuando están
- 20 presentes, son al menos uno de cloro, metilo, etilo o las mezclas de los mismos. En otras realizaciones particulares dichos radicales hidrocarburo aromático están sin sustituir. En algunas realizaciones particulares las diaminas de las que puede derivar R^1 incluyen, pero no se limitan a, meta-fenilendiamina; para-fenilendiamina; mezclas de meta- y para-fenilendiamina; 2-metil- y 5-metil-4,6-dietil-1,3-fenilen-diaminas isoméricas o sus mezclas; bis(4-aminofenil)-2,2-propano; bis(2-cloro-4-amino-3,5-dietilfenil)metano, 4,4'-diaminodifenilo, 3,4'-diaminodifenilo, 4,4'-diaminodifenil éter, 3,4'-diaminodifenil éter, 4,4'-diaminodifenil sulfona, 3,4'-diaminodifenil sulfona, 4,4'-diaminodifenil cetona, 3,4'-diaminodifenil cetona, y 2,4-toluenodiamina. También se pueden emplear mezclas de diaminas.

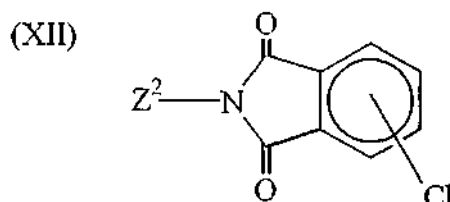
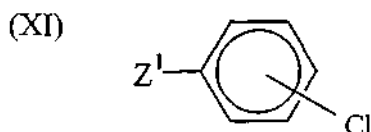
En realizaciones particulares las biscloroftalimidas de fórmula (VIII) comprenden 1,3- y 1,4-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno; 1,3- y 1,4-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno; 1,3- y 1,4-[N-(3-cloroftalimido)]-[N-(4-cloroftalimido)]benceno; 3,3'-, 3,4'- y 4,4'-bis[N-(3-cloroftalimido)]fenil éter; 3,3'-, 3,4'- y 4,4'-bis[N-(4-cloroftalimido)]fenil éter; y 3,3'-, 3,4'- y 4,4'-[N-(3-cloroftalimido)]-[N-(4-cloroftalimido)]fenil éter. También se pueden emplear mezclas de los compuestos de fórmula (VIII).

Está dentro del ámbito de la invención emplear el compuesto de fórmula (VIII) en una mezcla con otros bis(halo) compuestos que incluyen, pero no se limitan a, bis(4-fluorofenil) sulfona, bis(4-fluorofenil) cetona y los correspondientes compuestos con cloro. En ese caso, la polieterimida obtenida como producto será un copolímero

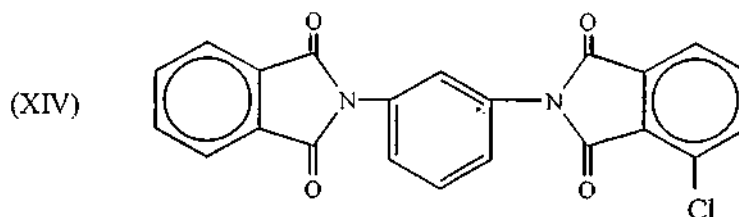
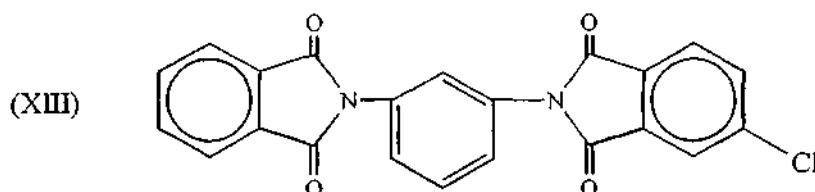
35 que también contendrá unidades estructurales éter sulfona o éter cetona, del tipo cuyas estructura y preparación se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos 5.908.915.

También puede estar presente, opcionalmente, al menos un agente de terminación de cadena, en lo sucesivo en el presente documento en ocasiones "CTA". Los agentes de terminación de cadena adecuados incluyen, pero no se limitan a, todos aquellos con un sustituyente activado adecuado para desplazamiento mediante un grupo fenóxido durante el procedimiento de polimerización. En diversas realizaciones los agentes de terminación de cadena adecuados incluyen, pero no se limitan a, haluros de alquilo tales como cloruros de alquilo, y haluros de arilo que incluyen, pero no se limitan a, los cloruros de fórmulas (XI) y (XII):

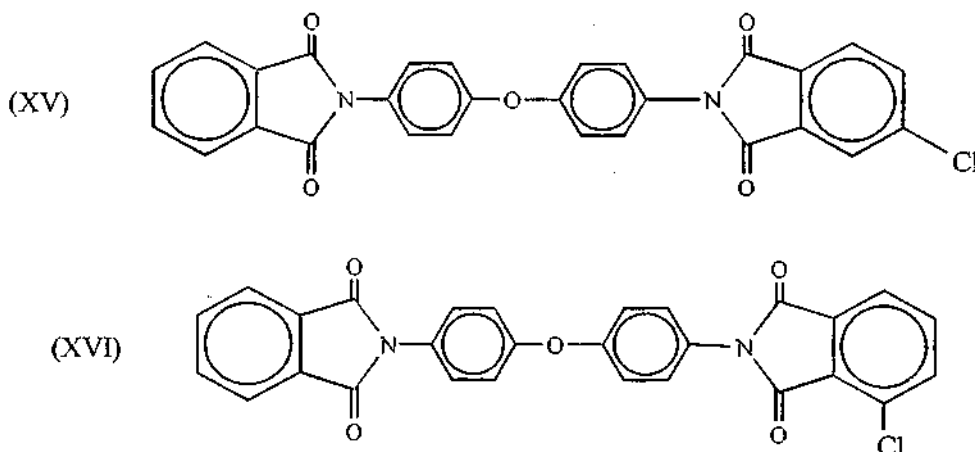
40



en las que el sustituyente cloro está en la posición 3 o 4, y Z^1 y Z^2 comprenden un grupo alquilo o arilo sustituido o sin sustituir. En algunas realizaciones los agentes de terminación de cadena adecuados de fórmula (XI) comprenden monoclorobenzofenona o monoclorodifenilsulfona. En algunas realizaciones los agentes de terminación de cadena adecuados de fórmula (XII) comprenden al menos una monoftalimida monosustituida que incluye, pero no se limita a, una monocloroftalimida tal como 4-cloro-N-metilftalimida, 4-cloro-N-butilftalimida, 4-cloro-N-octadecilftalimida, 3-cloro-N-metilftalimida, 3-cloro-N-butilftalimida, 3-cloro-N-octadecilftalimida, 4-cloro-N-fenilftalimida o 3-cloro-N-fenilftalimida. En otras realizaciones los agentes de terminación de cadena adecuados de fórmula (XII) comprenden al menos una bisftalimida monosustituida que incluye, pero no se limita a, un monoclorobisftalimidobenceno que incluye, pero no se limita a, 1-[N-(4-cloroftalimido)]-3-(N-ftalimido)benceno (tal como en la fórmula (XIII)) o 1-[N-(3-cloroftalimido)]-3-(N-ftalimido)benceno (tal como en la fórmula (XIV)), las últimas CTA a menudo en una mezcla con el monómero análogo de bis(cloro-N-ftalimido)benceno.



En otras realizaciones más los agentes de terminación de cadena adecuados de fórmula (XII) comprenden otros compuestos de bisftalimido monosustituidos que incluyen, pero no se limitan a, monoclorobisftalimidodifenil sulfona, monoclorobisftalimidodifenil cetona, y monoclorobisftalimidodifenil éteres que incluyen, pero no se limitan a, 4-[N-(4-cloroftalimido)]fenil-4'-(N-ftalimido)fenil éter (tal como en la fórmula (XV)), o 4-[N-(3-cloroftalimido)]fenil-4'-(N-ftalimido)fenil éter (tal como en la fórmula (XVI)), o los isómeros correspondientes derivados de 3,4'-diaminodifenil éter.



Los agentes de terminación de cadena pueden estar opcionalmente en una mezcla con monómeros de bis(ftalimida) disustituidos. En una realización los agentes de terminación de cadena de bisftalimida monosustituidos pueden estar opcionalmente en una mezcla con monómeros de bisftalimida disustituidos. En una realización particular los agentes de terminación de cadena de monoclorobisftalimidofenil éter pueden estar a menudo en una mezcla con al menos un (N-ftalimido)fenil éter disustituido que incluye, pero no se limita a, al menos un bis(cloro-N-ftalimido)fenil éter.

También está presente en las realizaciones de la invención al menos un disolvente de baja polaridad, habitualmente con una polaridad sustancialmente menor que la de los disolventes apróticos dipolares empleados anteriormente para la preparación de polieterimidias aromáticas. En diversas realizaciones dicho disolvente tiene un punto de ebullición por encima de aproximadamente 150 °C, con el fin de facilitar la reacción que por lo general requiere temperaturas en el intervalo entre aproximadamente 125 °C y aproximadamente 250 °C. Algunos disolventes adecuados de este tipo incluyen, pero no se limitan a, orto-diclorobenceno, para-diclorobenceno, diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno, difenilsulfona, fenetol, anisol y veratrol, y las mezclas de los mismos.

Otra característica de la invención es la presencia de un catalizador de transferencia de fase (en lo sucesivo en el presente documento en ocasiones "PTC"). En algunas realizaciones el PTC es sustancialmente estable en el intervalo de temperatura de reacción, intervalo que incluye, pero no se limita a, temperaturas en el intervalo entre aproximadamente 125 °C y aproximadamente 250 °C. Sustancialmente estable en el presente contexto significa que el PTC es lo suficientemente estable para efectuar la reacción deseada a una velocidad deseada. Se pueden emplear diversos tipos de PTC para este fin. Estos incluyen sales de fosfonio cuaternario del tipo desvelado en el documento de Patente de Estados Unidos 4.273.712; sales de N-alquil-4-dialquilaminopiridinio del tipo desvelado en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.460.778 y 4.595.760; y sales de guanidinio del tipo desvelado en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.132.423 y 5.116.975. En algunas realizaciones particulares los catalizadores de transferencia de fase adecuados, en virtud de su excepcional estabilidad a altas temperaturas y su eficacia para producir polímeros de poliéter aromáticos de alto peso molecular con alto rendimiento, son sales de alfa-omega-bis(pentaalquilguanidinio)alcano y sales de hexaalquilguanidinio que incluyen, pero no se limitan a, haluros de hexaalquilguanidinio y especialmente cloruros de hexaalquilguanidinio tal como se desvela, por ejemplo, en el documento de Patente de Estados Unidos 5.229.482.

Existen diversas realizaciones de la presente invención que se pueden usar individualmente o en cualquier combinación. Para cada realización, los parámetros pertinentes se definirán inmediatamente después en el presente documento. A continuación se delimitarán los parámetros amplios, aplicables genéricamente excepto según se dicte por una de las realizaciones.

En la divulgación A, los reactivos (sal de metal alcalino, biscloroftalimida y disolvente) empleados están sustancialmente secos; es decir, la mezcla de reacción que comprende los mismos contiene como máximo aproximadamente 20 ppm en peso de agua. En algunas realizaciones particulares la cantidad de agua de la mezcla de reacción es menos de aproximadamente 20 ppm, en otras realizaciones menos de aproximadamente 15 ppm, y en aún otras realizaciones menos de aproximadamente 10 ppm. La proporción de agua se puede determinar mediante cualquier medio conveniente y se determina por lo general mediante valoración de Karl Fischer. En algunas realizaciones la cantidad de agua de la mezcla de reacción se determina indirectamente midiendo el contenido de agua de un destilado o condensado de sobrecabecera.

En un subconjunto particular de esta divulgación, la sal de metal alcalino, en combinación con una parte del disolvente, se seca, con mayor frecuencia por destilación, en una realización hasta un contenido de agua de como máximo aproximadamente 20 ppm, y en otra realización hasta un contenido de agua de como máximo aproximadamente 10 ppm. La biscloroftalimida, en combinación con una parte del disolvente y opcionalmente con un agente de terminación de cadena, se seca de forma similar en una realización hasta un contenido de agua de como

máximo aproximadamente 20 ppm, y en otra realización hasta un contenido de agua de como máximo aproximadamente 10 ppm. Esta forma de secado es general y habitualmente aplicable a la realización A, aunque se pueden emplear otras formas eficaces. Está dentro del ámbito de la invención secar previamente el disolvente, por ejemplo, por contacto con tamices moleculares.

- 5 En otro subconjunto particular de esta divulgación (divulgación A1), los dos reactivos, sal de metal alcalino y biscloroftalimida, se pueden combinar a continuación y, opcionalmente, secarse adicionalmente por destilación hasta que se consiga el valor umbral de aproximadamente 20 ppm de agua o menos. A continuación se añade el PTC seco, mediante lo cual la reacción comienza inmediatamente a una temperatura del orden de aproximadamente 190 °C. El PTC se puede añadir todo de una vez o en porciones a lo largo del tiempo. En una realización particular el
- 10 PTC se añade de forma continua durante un período de tiempo para moderar la reacción exotérmica. En el presente contexto, PTC seco significa que en una realización el catalizador contiene menos de aproximadamente 50 ppm de agua, en otra realización el catalizador contiene menos de aproximadamente 30 ppm de agua, y en aún otra realización el catalizador contiene menos de aproximadamente 20 ppm de agua. Se observa una velocidad de reacción sustancialmente mayor, como se muestra mediante la pendiente de la curva de la consecución de peso molecular después de un tiempo dado, cuando se emplea la realización A que cuando se emplean reactivos que
- 15 contienen una mayor proporción de agua.

- En otro subconjunto particular de la divulgación A (divulgación A2), la biscloroftalimida, la totalidad o al menos una parte del disolvente y la totalidad o al menos una parte del PTC, opcionalmente se secan previamente por separado, se pueden combinar y, si fuera necesario, secar adicionalmente por destilación hasta que se consiga el valor umbral
- 20 de aproximadamente 20 ppm de agua o menos. A continuación se añade la sal de metal alcalino seca, después de lo cual la reacción comienza inmediatamente, por lo general a la temperatura de reflujo del disolvente. La sal de metal alcalino seca se puede añadir toda de una vez o en porciones a lo largo del tiempo. En el presente contexto sal de metal alcalino seca significa que en diversas realizaciones la sal contiene menos de aproximadamente 50 ppm de agua, o menos de aproximadamente 30 ppm de agua, o menos de aproximadamente 25 ppm de agua, o
- 25 preferentemente menos de aproximadamente 20 ppm de agua. En una realización particular, la sal de metal alcalino seca se añade de forma continua durante un período de tiempo para moderar la reacción exotérmica. La reacción se puede realizar con un nivel de sólidos inicial de al menos aproximadamente un 15 %, o con un nivel de sólidos en un intervalo entre aproximadamente un 15 % y aproximadamente un 35 %, o con un nivel de sólidos en un intervalo entre aproximadamente un 25 % y aproximadamente un 30 %. En algunas realizaciones la reacción se realiza con
- 30 un nivel de sólidos inicial y a continuación la mezcla se concentra hasta un mayor nivel de sólidos durante la reacción o después de que la sal se haya añadido o tanto durante la reacción como después de que la sal se haya añadido. El nivel de sólidos final después de la adición completa de la sal y cualquier etapa de concentración opcional puede ser al menos aproximadamente un 15 %, o en un intervalo entre aproximadamente un 15 % y aproximadamente un 35 %, o en un intervalo entre aproximadamente un 25 % y aproximadamente un 30 %.

- 35 En otro subconjunto particular de la divulgación A, se retira una parte del disolvente del recipiente de reacción por destilación durante el curso de la reacción y, opcionalmente, se añade disolvente seco para compensar el disolvente retirado. En algunas realizaciones el disolvente es orto-diclorobenceno seco hasta un nivel de como máximo 20 ppm de agua antes de la adición a la mezcla de reacción.

- La divulgación B se refiere a iniciar la reacción mediante la adición de catalizador de transferencia de fase a una
- 40 mezcla que comprende dicha sal de metal alcalino y bis(N-(cloroftalimido))compuesto aromático en disolvente en la que el nivel de sólidos de polímero está en un valor inicial de al menos aproximadamente un 15 %, y a continuación concentrar la mezcla durante la reacción. En otra realización el nivel de sólidos de polímero está en un valor inicial de al menos aproximadamente un 25 % antes de iniciar la reacción mediante la adición de catalizador de transferencia de fase. En diversas realizaciones, después de la adición de catalizador de transferencia de fase la
- 45 mezcla se concentra hasta que dicho valor está, en una realización, en un intervalo entre aproximadamente un 25 % de nivel de sólidos de polímero y aproximadamente un 60 % de nivel de sólidos de polímero; en otra realización en un intervalo entre aproximadamente un 25 % de nivel de sólidos de polímero y aproximadamente un 50 % de nivel de sólidos de polímero; en aún otra realización en un intervalo entre aproximadamente un 25 % de nivel de sólidos de polímero y aproximadamente un 40 % de nivel de sólidos de polímero; y en aún otra realización en un intervalo
- 50 entre aproximadamente un 30 % de nivel de sólidos de polímero y aproximadamente un 40 % de nivel de sólidos de polímero. El nivel de sólidos (también denominado en ocasiones en el presente documento "nivel de sólidos de polímero") se calcula como el peso de polímero que se formaría dividido por la suma del peso de polímero que se formaría y el disolvente. La concentración de la mezcla de reacción se puede realizar mediante cualquier procedimiento conveniente que incluye, pero no se limita a, destilación del disolvente. El PTC se puede añadir todo de una vez o en porciones a lo largo del tiempo. En una realización particular, el PTC se añade de forma continua
- 55 durante un período de tiempo para moderar la reacción exotérmica.

- La divulgación C se refiere al nivel combinado de los reactivos de sal de metal alcalino y biscloroftalimida en el disolvente. Dicho nivel combinado se mantiene en un valor, en una realización, en un intervalo entre
- 60 aproximadamente un 25 % de nivel de sólidos de polímero y aproximadamente un 60 % de nivel de sólidos de polímero; en otra realización en un intervalo entre aproximadamente un 25 % de nivel de sólidos de polímero y aproximadamente un 50 % de nivel de sólidos de polímero; en otra realización en un intervalo entre aproximadamente un 25 % de nivel de sólidos de polímero y aproximadamente un 40 % de nivel de sólidos de

polímero, y en aún otra realización en un intervalo entre aproximadamente un 30 % de nivel de sólidos de polímero y aproximadamente un 40 % de nivel de sólidos de polímero. Anteriormente, se empleaban con la mayor frecuencia valores de un 10-15 % de nivel de sólidos.

Se han observado al menos dos ventajas inesperadas de estos niveles de sólidos relativamente altos. En primer lugar, la proporción de oligómeros cíclicos con respecto al polímero se reduce sustancialmente, particularmente en mezclas de los isómeros 3- y 4-cloroftalimida. Los niveles de oligómero cíclico son en una realización menos de aproximadamente un 5 % en peso, en otra realización menos de aproximadamente un 4 % en peso, en otra realización menos de aproximadamente un 3 % en peso, y en aún otra realización menos de aproximadamente un 2 % en peso, en base al peso de polímero. Las proporciones de compuestos cíclicos se pueden determinar mediante cromatografía de permeación en gel usando una columna adecuada; por ejemplo, una columna Polymer Labs Mixed E, que separa materiales de bajo peso molecular. En segundo lugar, la velocidad de reacción y la eficacia del PTC mejoran sustancialmente.

Considerando que los oligómeros cíclicos totales, usando o-diclorobenceno como disolvente, en las polieterimidias preparadas a partir de sales de bisfenol A y mezclas de 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno y 1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno en proporciones (en peso y moles, de forma intercambiable) de 3:1 a 0:1 alcanzaban valores del orden de un 5 % en peso con un 15 % de nivel de sólidos en o-diclorobenceno, los valores con niveles de sólidos de un 25-30 % variaron de aproximadamente un 1,1 % a aproximadamente un 2,1 % en peso (calculado como el peso de compuestos cíclicos dividido por la suma del peso de polímero y el peso de compuestos cíclicos). De forma análoga, los pesos moleculares de producto conseguidos con un nivel de PTC, en algunas realizaciones, de un 0,6-1,3 por ciento en moles (en base a la sal de metal alcalino) y en otras realizaciones de un 1,0-1,3 por ciento en moles (en base a la sal de metal alcalino) y un nivel de sólidos de un 22 % fueron mayores, particularmente con tiempos de reacción de 60 minutos o mayores, que los conseguidos con un nivel de PTC de un 1,8 por ciento en moles y un nivel de sólidos de un 15 %. En algunas realizaciones en las que se usan menores niveles de catalizador con mayores niveles de sólidos, se cree que se produce menos degradación de catalizador que también se puede explicar en parte por la consecución de un mayor peso molecular del producto.

La divulgación D es una mejora de un procedimiento para el control aproximado del peso molecular del producto de polieterimida. Anteriormente, se consiguió una aproximación lenta al peso molecular deseado al emplear inicialmente un exceso de biscloroftalimida, proporcionándose por lo general dicho exceso mediante una introducción solo del orden del 70 % de la cantidad estequiométrica de la sal de metal alcalino. Después de que la reacción alcanzara una meseta, se determinó el peso molecular de la polieterimida y se introdujo sal de metal alcalino adicional. Después de varias repeticiones de este procedimiento, se alcanzó el peso molecular deseado y se detuvo la reacción.

Un efecto de esta aproximación gradual fue la necesidad de usar una cantidad bastante elevada de PTC. Se descubrió que esto era, al menos en parte, resultado de la inestabilidad del PTC en presencia de aniones de tipo fenóxido a altas temperaturas. Otro efecto fue un tiempo de reacción total indeseablemente largo, dado que se requirieron numerosas iteraciones de adición de sal de metal alcalino y determinación del peso molecular, que requirieron en ocasiones un tiempo total de reacción de 8-10 horas, antes de que se obtuviera el peso molecular deseado.

Por lo tanto, en la divulgación D el exceso inicial de biscloroftalimida es solo hasta aproximadamente un 5 % en una base molar. En una realización particular, el exceso inicial de biscloroftalimida está en el intervalo entre aproximadamente un 0,75 % y aproximadamente un 3 %, y en otra realización particular en el intervalo entre aproximadamente un 0,75 % y aproximadamente un 1,25 % en una base molar. El peso molecular promedio en peso de la polieterimida inicial obtenida está entonces generalmente en el intervalo entre aproximadamente 25.000 y aproximadamente 37.000, dependiendo de la presencia y la cantidad, si hubiera, de agente de terminación de cadena presente. Para la mayor parte, solo son necesarias una o dos adiciones adicionales de sal de metal alcalino para alcanzar el peso molecular deseado. Además, la cantidad de PTC necesaria para realizar la reacción disminuye sustancialmente, por lo general hasta un nivel tan bajo como un 0,6 por ciento en moles basado en la sal de metal alcalino. En algunas realizaciones se realiza una primera adición adicional de sal de metal alcalino cuando el nivel de sólidos de polímero de la mezcla de reacción está, en una realización, en un intervalo entre aproximadamente un 25 % de nivel de sólidos de polímero y aproximadamente un 60 % de nivel de sólidos de polímero; en otra realización en un intervalo entre aproximadamente un 25 % de nivel de sólidos de polímero y aproximadamente un 50 % de nivel de sólidos de polímero; en otra realización en un intervalo entre aproximadamente un 25 % de nivel de sólidos de polímero y aproximadamente un 40 % de nivel de sólidos de polímero, y en aún otra realización en un intervalo entre aproximadamente un 30 % de nivel de sólidos de polímero y aproximadamente un 40 % de nivel de sólidos de polímero.

La realización E se basa en el descubrimiento de ventajas inesperadas resultantes del uso de sal de metal alcalino de pequeño tamaño de partícula. Dicha sal existe en la mezcla de reacción en forma de una suspensión en disolvente, y experimenta una reacción pseudointerfacial, mediada por el PTC, con la biscloroftalimida que está en solución (que es soluble con moderación). Por lo tanto, el área superficial de la sal de metal alcalino es un factor en la velocidad de reacción.

En algunas realizaciones preparativas la sal de metal alcalino tiene un tamaño medio de partícula por debajo de

aproximadamente 100 micrómetros, según se determina mediante difracción por láser usando, por ejemplo, un Analizador de Tamaño Lasentec. Sin embargo, las partículas individuales pueden ser, sin tratamiento adicional, tan grandes como 500-1000 micrómetros. Se ha descubierto que tales partículas de gran tamaño pueden persistir durante muchas horas durante la reacción de polimerización, resistiendo la disolución y aumentando el tiempo necesario para alcanzar un peso molecular de polímero deseado, entre otros factores perjudiciales.

En la realización E, se evita la presencia de partículas de un diámetro mayor de aproximadamente 200 micrómetros, causando un aumento sustancial en el peso molecular con el tiempo. El porcentaje de partículas con diámetro mayor de aproximadamente 200 nm es, en una realización, menos de aproximadamente un 30 %, en otra realización menos de aproximadamente un 25 %, y en aún otra realización menos de aproximadamente un 20 % de las partículas totales. En otras realizaciones el porcentaje de partículas con diámetro mayor de aproximadamente 500 nm es, en una realización, menos de aproximadamente un 5 %, en otra realización menos de aproximadamente un 2 %, y en aún otra realización menos de aproximadamente un 1 % de las partículas totales. En una realización particular el porcentaje de partículas con diámetro mayor de aproximadamente 200 nm es menos de aproximadamente un 25 %, y el porcentaje de partículas con diámetro mayor de aproximadamente 500 nm es menos de aproximadamente un 1 %. En una realización el intervalo de tamaño de partícula deseado se puede conseguir usando trituradoras disponibles en el mercado o sus equivalentes reconocidos en la técnica, durante o después de la preparación de la sal de metal alcalino, para reducir el tamaño de partícula de la sal según se requiera.

En otra realización, el control del tamaño de partícula se puede conseguir durante la preparación o deshidratación de la sal de metal alcalino. En una realización particular, la sal de metal alcalino de un hidrocarburo aromático dihidroxisustituido se puede preparar poniendo en contacto en agua al menos un hidrocarburo aromático dihidroxisustituido y al menos una base de metal alcalino, tal como un hidróxido de metal alcalino. En una realización, el hidróxido de metal alcalino es hidróxido sódico. El contacto se realiza usando cantidades de hidrocarburo aromático dihidroxisustituido y base de metal alcalino que son, en una realización, estequiométricas, en otra realización se desvían de la estequiometría en no más de más/menos un 0,1 % en moles, en otra realización se desvían de la estequiometría en no más de más/menos un 0,2 % en moles, en otra realización se desvían de la estequiometría en no más de más/menos un 0,3 % en moles, y en aún otra realización se desvían de la estequiometría en no más de más/menos un 0,4 % en moles. Dicho contacto se puede realizar en agua a una temperatura, en una realización, superior a aproximadamente 60 °C, en otra realización superior a aproximadamente 70 °C, en otra realización superior a aproximadamente 80 °C, y en aún otra realización superior a aproximadamente 90 °C. En una realización particular dicho contacto se realiza a una temperatura en un intervalo entre aproximadamente 90 °C y aproximadamente 100 °C. Dicho contacto se puede realizar en una atmósfera inerte, tal como en atmósfera de nitrógeno. Dicho contacto se puede realizar con un nivel de sólidos, en una realización, de más de aproximadamente un 15 %, en otra realización de más de aproximadamente un 20 %, y en aún otra realización de más de aproximadamente un 25 %, en el que el nivel de sólidos es el peso de reactivos dividido por la suma del peso de reactivos y el peso del disolvente. En una realización particular dicho contacto se realiza con un nivel de sólidos en un intervalo entre aproximadamente un 26 % y aproximadamente un 31 %, y en otra realización particular con un nivel de sólidos en un intervalo entre aproximadamente un 27 % y aproximadamente un 30 %. El curso de la reacción se puede monitorizar mediante procedimientos conocidos. El producto de reacción de la sal de metal alcalino se puede aislar mediante procedimientos conocidos. En una realización particular, el producto de reacción de la sal se puede aislar por pulverización de la solución acuosa que contiene el producto en un disolvente orgánico con un punto de ebullición superior al del agua. En algunas realizaciones, dicha solución se pulveriza con un nivel de sólidos similar al nivel de sólidos con el que se preparó la sal. En otras realizaciones, dicha solución se diluye con disolvente adicional antes de la pulverización. La pulverización de la solución acuosa (en ocasiones denominada atomización de la solución acuosa) en un disolvente orgánico previene la aglomeración de sal durante la retirada de agua. En algunas realizaciones, el disolvente orgánico es tolueno, xileno, orto-diclorobenceno, para-diclorobenceno, diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno, difenilsulfona, fenetol, anisol o veratrol, o las mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, dicho disolvente orgánico forma un azeótropo con agua. En una realización particular, el disolvente orgánico es orto-diclorobenceno. En otra realización particular, el disolvente orgánico es tolueno. En una realización, el disolvente orgánico está contenido en un recipiente (en ocasiones denominado secador en lo sucesivo en el presente documento) que, en diversas realizaciones, comprende deflectores debajo de la superficie de dicho disolvente que se cree que ayudan a evitar la incrustación del recipiente con una torta de sal. En diversas realizaciones, dicho recipiente contiene medios para agitación. En una realización particular, dicho recipiente comprende un tanque agitado con al menos un agitador con eje de agitación. El grado de agitación es por lo general tal que no favorece la formación de una torta de sal que pueda ser difícil de retirar del secador. Dicho recipiente que contiene disolvente orgánico se puede equipar con una o más boquillas de pulverización para la introducción de solución acuosa que contiene sal. Cualquier cavidad con espacio muerto del secador se puede calentar externamente o lavar abundantemente con disolvente seco para evitar la acumulación de agua en la misma. En una realización, los lados y la parte superior del recipiente se trazan con un elemento de calentamiento. La velocidad de introducción de solución acuosa que contiene sal en el recipiente que contiene disolvente orgánico depende de diversos factores que incluyen, pero no se limitan a, el tamaño del recipiente, y los expertos en la materia pueden determinarla sin excesiva experimentación. En algunas realizaciones, si la velocidad de introducción es demasiado alta, entonces la temperatura del disolvente orgánico puede disminuir y la sal de metal alcalino tiende a formar una torta. Por otra parte, si la velocidad de introducción es demasiado lenta, entonces la economía del

procedimiento es menos favorable. En realizaciones particulares, la solución acuosa que contiene sal se introduce en el recipiente de una forma tal que dicha disolución no afecte a las paredes del recipiente o a cualquier eje del agitador. La temperatura del disolvente orgánico en el que se pulveriza la solución acuosa está, en una realización, en un intervalo entre aproximadamente 100 °C y aproximadamente 220 °C, en otra realización en un intervalo entre aproximadamente 110 °C y aproximadamente 200 °C, en otra realización en un intervalo entre aproximadamente 130 °C y aproximadamente 180 °C, y en aún otra realización en un intervalo entre aproximadamente 140 °C y aproximadamente 160 °C. En algunas realizaciones, se proporciona calor al disolvente orgánico haciendo circular dicho disolvente a través de un intercambio de calor. En una realización particular, el intercambiador de calor es un intercambiador de calor de tubo en carcasa. En otra realización particular, el intercambiador de calor es un intercambiador de calor en espiral. Cuando dicho disolvente contiene sal de metal alcalino, el caudal de la mezcla disolvente-sal a través del intercambiador de calor es tal que se consigue flujo turbulento para evitar la incrustación del intercambiador por parte de sal sólida, y los expertos en la materia pueden determinarlo sin experimentación excesiva. En una realización, el recipiente que alberga el disolvente orgánico en el que se introduce la solución acuosa puede estar a presión positiva de un modo tal que la temperatura del disolvente orgánico puede ser superior a su punto de ebullición normal a presión atmosférica. Dicho recipiente puede estar a una presión, en una realización particular, en un intervalo entre aproximadamente 30 kilopascales (kPa) y aproximadamente 280 kPa, en otra realización particular en un intervalo entre aproximadamente 65 kPa y aproximadamente 240 kPa, y en otra realización particular en un intervalo entre aproximadamente 100 kPa y aproximadamente 210 kPa. En otra realización, el recipiente que alberga el disolvente orgánico en el que se introduce la solución acuosa puede estar a presión reducida. Cualquier cantidad de disolvente orgánico que salga del recipiente junto con agua vaporizada se puede reemplazar opcionalmente por adición del disolvente orgánico adicional. En una realización, se añade el disolvente orgánico adicional simultáneamente a la vaporización de agua para mantener el volumen total del disolvente sustancialmente igual. A medida que se retiran agua y disolvente orgánico del recipiente puede quedar atrapada cierta cantidad de sal de metal alcalino precipitada. En diversas realizaciones, la sal atrapada se recupera usando cualquier medio conocido. En una realización particular, la sal atrapada se puede arrastrar de la mezcla agua-disolvente mediante una pulverización del disolvente orgánico introducida en un respiradero a través del que pasa la mezcla de agua-disolvente con la sal atrapada. Dicha sal en el disolvente orgánico se puede hacer pasar a continuación de vuelta al secador. El producto de reacción de la sal se puede aislar con un nivel de sólidos en el disolvente orgánico, en una realización, entre aproximadamente un 5 % y aproximadamente un 30 %, y en otra realización entre aproximadamente un 10 % y aproximadamente un 20 %. Antes o durante la transferencia a un recipiente de polimerización, el producto de reacción de la sal en el disolvente orgánico se puede someter al menos a una etapa de secado que puede incluir, pero no se limita a, combinación con un disolvente orgánico adicional y destilación, opcionalmente a presión reducida, o destilación del disolvente orgánico de la mezcla con adición de disolvente orgánico seco aproximadamente a la misma velocidad de modo que se mantenga la cantidad de disolvente en el secador aproximadamente constante. Disolvente orgánico seco en el contexto del presente procedimiento significa un disolvente con menos de 100 ppm de agua. En otras realizaciones, la sal en el disolvente orgánico se puede transferir desde el secador al menos a otro recipiente para el secado. La cantidad de agua en el disolvente orgánico que contiene sal se puede determinar usando procedimientos conocidos. En algunas realizaciones, la cantidad de agua en el disolvente orgánico que contiene sal se puede determinar indirectamente por medida del contenido de agua en un destilado de sobrecabecera. La cantidad de agua en el disolvente orgánico que contiene sal antes de su uso en la reacción de polimerización es, en una realización, menos de aproximadamente 40 ppm, en otra realización menos de aproximadamente 30 ppm, y en aún otra realización menos de aproximadamente 20 ppm. Antes o durante la transferencia a un recipiente de polimerización, el producto de reacción de la sal en disolvente orgánico se puede someter al menos a una etapa de reducción del tamaño de partícula usando equipo que puede incluir, pero no se limita a, una o más bombas centrífugas, trituradoras, mezcladoras de caída a través de tubo, homogeneizador de reducción del tamaño de partícula o machacadoras de rodillos. Las realizaciones del procedimiento para fabricar sal de metal alcalino que se describen en el presente documento se pueden realizar en modo discontinuo, continuo o semicontinuo, y son capaces de fabricar sales de metal alcalino no solo de hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituídos sino también de hidrocarburos aromáticos monohidroxisustituídos, hidrocarburos aromáticos trihidroxisustituídos e hidrocarburos aromáticos tetrahidroxisustituídos.

En la divulgación F, se ejerce un control cuidadoso de la pureza de uno o ambos reactivos, maximizando de ese modo la velocidad de reacción y mejorando la eficacia en la consecución del peso molecular deseado. Con respecto a la sal de metal alcalino (realización F-1), se ha descubierto que la presencia de hidrocarburo aromático dihidroxisustituído libre disminuye el peso molecular del producto de polieterimida. La cantidad de hidrocarburo aromático dihidroxisustituído es, en una realización, al menos aproximadamente un 0,3 % en moles, en otra realización al menos aproximadamente un 0,2 % en moles, y en otra realización más al menos aproximadamente un 0,15 % en moles de la sal de metal alcalino. Además, la presencia de hidróxido de metal alcalino libre puede causar una disminución sustancial en el peso molecular con el tiempo. La cantidad de hidróxido de metal alcalino libre es, en una realización, al menos aproximadamente un 0,3 % en moles, en otra realización al menos aproximadamente un 0,2 % en moles, y en otra realización más al menos aproximadamente un 0,15 % en moles de la sal de metal alcalino. Por lo tanto, esta realización incluye el empleo de una sal de metal alcalino en la que dichos materiales están presentes en proporciones minoritarias, y en una realización particular el empleo de sal estequiométricamente pura; es decir, sal que por lo general se prepara a partir de una cantidad estequiométricamente equivalente de hidrocarburo aromático dihidroxisustituído e hidróxido de metal alcalino.

Con respecto a la biscloroftalimida preparada por reacción de una diamina con dos equivalentes de un anhídrido (realización F-2), un reactivo que contiene amina residual a menudo da como resultado un peso molecular por debajo del valor deseado, como lo hace la presencia de impurezas habituales tales como ftalida, cloroftalidas y ácidos clorobenzoicos. De ese modo, la biscloroftalimida que es estequiométricamente pura (es decir, está dentro de un 0,02 % en moles de la estequiometría) o tiene hasta un 0,5 % en moles de grupos anhídrido residuales requiere un mínimo de tiempo para proporcionar un producto de un peso molecular deseado específico. Lo mismo es cierto para la biscloroftalimida que contiene, en una realización, como máximo aproximadamente 1000 ppm de ftalidas y en otra realización como máximo aproximadamente 500 ppm de ftalidas, incluyendo cloroftalidas, y como máximo aproximadamente un 0,15 % en moles de ácidos clorobenzoicos.

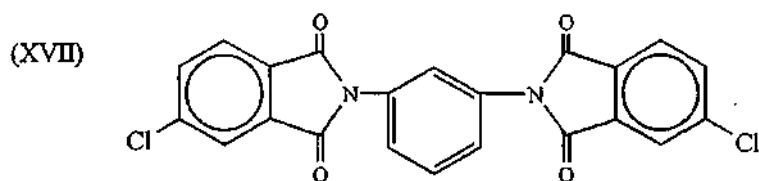
La regulación de la estequiometría de la amina con respecto al anhídrido de los reactivos que producen la biscloroftalimida (por ejemplo, m-fenilendiamina y anhídrido 4-cloroftálico) se puede conseguir mediante procedimientos conocidos. La pureza de la biscloroftalimida dependerá hasta cierto punto del procedimiento de preparación. Cuando sea necesario, las ftalidas se pueden retirar de la biscloroftalimida por extracción de una solución acuosa del ácido cloroftálico correspondiente con un disolvente orgánico que incluye, pero no se limitan a, tolueno o xileno, mientras que los ácidos clorobenzoicos se pueden retirar por extracción con una solución en disolvente orgánico del ácido cloroftálico con bicarbonato acuoso, por lo general y carbonato sódico.

A diferencia de lo indicado anteriormente en el presente documento para realizaciones específicas, la sal de metal alcalino y la cloroftalimida se emplean a lo largo del curso acumulativo de la reacción en cantidades sustancialmente equimolares. Para el máximo peso molecular, las cantidades deberían estar tan cerca como fuera posible de las exactamente equimolares, pero el control del peso molecular se puede conseguir empleando un reactivo o el otro en un ligero exceso. También está dentro del ámbito de la invención emplear agentes de terminación de cadena, como se ha indicado anteriormente en el presente documento.

Las temperaturas de reacción en las realizaciones de la invención están con mayor frecuencia en el intervalo entre aproximadamente 125 °C y aproximadamente 250 °C en algunas realizaciones, y en el intervalo entre aproximadamente 180 °C y aproximadamente 225 °C en otras realizaciones. La proporción de catalizador de transferencia de fase empleado es generalmente aproximadamente un 0,5-10 por ciento en moles en base a la sal de metal alcalino, siendo necesarias generalmente las cantidades inferiores de este intervalo.

Después del nivel deseado de ejecución de la reacción, el polímero de poliéter aromático se puede aislar mediante procedimientos convencionales. Estos pueden incluir, pero no se limitan a, etapas de lavado y precipitación por combinación de la solución de polímero con un disolvente que no disuelva el polímero.

Sin elaboración adicional, se cree que el experto en la materia puede, usando la descripción del presente documento, usar la presente invención en su alcance más completo. Los siguientes ejemplos se incluyen para proporcionar directrices adicionales para que los expertos en la materia pongan en práctica la invención reivindicada. Los ejemplos proporcionados son meramente representativos del trabajo que contribuye a la enseñanza de la presente solicitud. Por lo tanto, no se pretende que estos ejemplos limiten la invención, como se define en las reivindicaciones anexas, de ningún modo. A menos que se especifique otra cosa, todas las partes y porcentajes son en peso. El o-diclorobenceno de calidad de reactivo (ODCB, empleado como disolvente) se secó sobre tamices moleculares de 4 Angstrom; se usó cloruro de hexaetilguanidinio (HEGCI) en forma de una solución al 20 % en ODCB; se molió 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno (fórmula XVII; denominado en ocasiones "C1PAMI") (o el 3-cloro isómero cuando se especifique) en una mezcladora Waring y se secó al vacío a 160 °C durante 24 horas; se filtró la sal disódica de bisfenol A (BPA-Na) a partir de una suspensión en tolueno, se secó al vacío a 160 °C durante 24 horas, se molió en una mezcladora Waring y se secó durante un período adicional de 24 horas; y todos los reactivos se almacenaron y se manipularon en una caja seca rellena con nitrógeno. Los pesos moleculares promedio en peso (Mw) y los niveles de oligómeros cíclicos se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel con respecto a patrones de poliestireno. Los niveles de PTC se basan en BPA-Na, y las concentraciones de CTA (cuando se emplea) se basan en C1PAMI.



Ejemplo 1 (Divulgación A)

Se preparó una suspensión de C1PAMI en ODCB por reacción de m-fenilendiamina con anhídrido 4-cloroftálico en un matraz de tres bocas de 250 ml y se almacenó hasta su uso en atmósfera de nitrógeno, junto con una cantidad medida de 1-[N-(4-cloroftalimido)]-3-(N-ftalimido)benceno como CTA. El matraz se equipó con un tubo de rociado de nitrógeno en la parte superior de un condensador de reflujo, un agitador mecánico y un aparato de destilación. Se

añadió una porción adicional de ODCB, y se realizó la destilación en atmósfera de nitrógeno para secar la suspensión hasta un contenido de agua de como máximo aproximadamente 10 ppm. La suspensión de BPA-Na en ODCB se secó de forma similar en un matraz distinto.

- 5 Cuando ambas suspensiones estuvieron secas, la suspensión de BPA-Na se añadió a la suspensión de C1PAMI mediante vertido rápido en atmósfera de nitrógeno y aclarado con ODCB seco, en una proporción molar de grupos cloruro de arilo con respecto a grupos ONa de 1,01:1 y un nivel de sólidos de polímero de un 25 %. Se realizó una destilación final para reducir el contenido de agua como máximo a 10 ppm.

- 10 Se añadió HEGCl, al 0,8 % en moles (en base a BPA-Na), a la mezcla seca a 190 °C, se inició un reloj automático y se retiraron muestras periódicamente, se inactivaron con ácido acético y se analizaron para peso molecular. La velocidad de reacción inicial se calculó como la pendiente de la curva de peso molecular-tiempo de 0 a 30 minutos.

Ejemplo 2 (Divulgación A)

- 15 Los reactivos C1PAMI, CTA, BPA-Na secados previamente y aislados y ODCB seco (contenido de agua de 5 ppm) se añadieron conjuntamente a un matraz de tres bocas de 250 ml y se calentaron a reflujo. Se añadió HEGCl, al 0,8 % en moles (en base a BPA-Na), a la mezcla a 190 °C, se inició un reloj automático y se retiraron muestras periódicamente, se interrumpieron con ácido acético y se analizaron para peso molecular. La velocidad de reacción inicial (en unidades de kilogramos/mol minutos) se calculó como la pendiente de la curva de peso molecular-tiempo de 0 a 30 minutos.

Ejemplo 3 (Divulgación A)

- 20 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto porque la reacción se enriqueció a 180 °C con ODCB húmedo hasta un contenido de agua total de 45 ppm antes de la adición de catalizador. La cantidad de ODCB adicional añadido fue tal que el % del nivel de sólidos permaneció en aproximadamente un 25 %.

Ejemplo 4 (Divulgación A)

- 25 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto porque la reacción se enfrió a temperatura ambiente antes del enriquecimiento con ODCB húmedo hasta un contenido total de agua de 45 ppm antes de la adición de catalizador. La cantidad de ODCB adicional añadido fue tal que el % del nivel de sólidos permaneció en aproximadamente un 25 %.

Ejemplo 5 (Divulgación A)

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2 excepto porque el ODCB tenía un contenido inicial de agua de 57 ppm y se secó azeotrópicamente hasta un contenido total de agua de 5 ppm antes de la adición de catalizador.

30 Ejemplo 6 (Divulgación A)

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2 excepto porque el ODCB tenía un contenido inicial de agua de 57 ppm y se secó azeotrópicamente hasta un contenido total de agua de 5 ppm antes de la adición de catalizador.

- 35 Los resultados de los Ejemplos 1-6 se enumeran en la Tabla I, en comparación con una reacción de control que empleó el procedimiento del Ejemplo 2, excepto porque el ODCB tenía un contenido inicial de agua de 57 ppm y no se secó posteriormente.

TABLA I

Ejemplo	Contenido de agua inicial del disolvente, ppm	Velocidad inicial	Mw, 1 h	Mw, 3 h
1	5	0,997	39.200	40.900
2	5	0,388	25.900	39.500
3	5, enriquecido a 45 a 180 °C antes de la adición del catalizador	0,824	33.700	41.700
4	5, enriquecido a 45 a temperatura ambiente antes de la adición de catalizador	0,396	25.500	31.200
5	57, secado <i>in situ</i> hasta 5 antes de la adición de catalizador	0,676	37.800	42.700
6	57, secado <i>in situ</i> hasta 5 antes de la adición de catalizador	0,359	22.100	42.700
Control	57	0,153	9.400	22.800

- A partir de la comparación del Ejemplo 1 con el Ejemplo 2, la ventaja del subconjunto particular de la divulgación A será evidente. El Ejemplo 1, cuando se compara con la Comparación el Ejemplo 3 con el Ejemplo 4 muestra la ventaja inesperada para la velocidad de reacción y el peso molecular del polímero de haberse gastado los reactivos en tan poco tiempo como es posible en presencia de agua. Los Ejemplos 5 y 6, cuando se comparan con el Control, muestran la ventaja del secado, particularmente antes de la adición de catalizador. La Comparación del Ejemplo 5 con el Ejemplo 6 muestra la ventaja inesperada para la velocidad de reacción y el peso molecular del polímero de haberse gastado los reactivos y el catalizador en tan poco tiempo como es posible en presencia de agua.

Ejemplos 7-10 (Divulgación C)

- El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió con un contenido total de agua de menos de 10 ppm, usando diversas proporciones de PTC y 4-cloro-N-fenilftalimida como CTA, variando los niveles de sólidos y empleando, en ciertos ejemplos, una mezcla de 3- y 4-isómeros de C1PAMI. Se determinaron las proporciones de oligómeros cíclicos que tenían grados de polimerización hasta 4. La comparación se realizó con dos controles:

Control A, con un 15 % de nivel de sólidos de polímero;

- Control B, una polieterimida disponible en el mercado preparada por reacción de m-fenilendiamina con dianhídrido de 2,2-bis[4-(dicarboxifenoxi)fenil]propano (proporción 96:4 de los isómeros 3,4-dicarboxi y 2,3-dicarboxi).

Ejemplo 11 (Divulgación C)

El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió, reemplazando C1PAMI con un compuesto análogo preparado por reacción de anhídridos 4- y 3-cloroftálicos (proporción en peso 70:30) con 4,4'-diaminodifenil éter.

- Los resultados de los Ejemplos 7-11 se enumeran en la Tabla II. Los porcentajes en moles de PTC son en base a BPA-Na; los porcentajes en moles de CTA en base a C1PAMI.

TABLA II

Ejemplo	Nivel de sólidos, %	PTC, por ciento en moles	CTA, por ciento en moles	Proporción molar, isómero 4 respecto a 3	Compuestos cíclicos totales, % en peso
7	25	1,0	3,8	70:30	2,06
8	30	0,8	3,8	96:4	1,69
9	30	0,8	3,8	0:100	3,97
10	30	0,8	3,5	70:30	1,89
11	30	0,8	7,0	30:70	1,12
Control A	15	1,0	4,0	75:25	4,9
Control B	--	--	--	96:4	1,13

- Los resultados de la Tabla II muestran la ventaja inesperada en la operación con un nivel de sólidos relativamente elevado, que proporciona un producto que se aproxima, en contenido bajo de compuestos cíclicos, al disponible en el mercado preparado a partir de dianhídrido y diamina. Muestran además la ventaja particular de un nivel de sólidos de al menos un 30 %. El nivel de compuestos cíclicos relativamente alto en el Ejemplo 5 se cree que se debe a un efecto estérico de emplear un 100 % de isómero 3, que se cicla con mayor facilidad que el isómero 4.

Ejemplos 12-15 (Divulgación C)

- El procedimiento del Ejemplo 1 se empleó con los siguientes niveles de sólidos y PTC:

Ejemplo 12: 15 %, 1,8 por ciento en moles;

Ejemplo 13: 22 %, 1,8 por ciento en moles;

Ejemplo 14: 22 %, 1,3 por ciento en moles;

Ejemplo 15: 22 %, 1,0 por ciento en moles.

- Los resultados se muestran gráficamente en la FIGURA 1. Es evidente que el peso molecular conseguido a lo largo del tiempo es sustancialmente mayor con un 22 % que con un 15 % de nivel de sólidos, al menos después de tiempos de reacción de aproximadamente 45 minutos, incluso con el uso de concentraciones de PTC menores.

Ejemplo 16 (Divulgación D)

El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió con un nivel de sólidos de un 30 %, una proporción de PTC de un 0,8 por ciento en moles PTC y un 3,0-4,7 % en moles (en base a C1PAMI) de 4-cloro-N-fenilftalimida como CTA, excepto porque en una etapa inicial de la reacción, se empleó una proporción molar de C1PAMI con respecto a BPA-Na de 1,03:1. Cuando se hubo alcanzado un Mw en el intervalo entre aproximadamente 25.000 y aproximadamente 37.000 (dependiendo del nivel de CTA), se añadió BPA-Na adicional en una cantidad determinada a partir del peso molecular promedio en número y se continuó la reacción. Según necesidades, se realizó una adición adicional de BPA-Na, hasta una proporción molar total de C1PAMI con respecto a BPA-Na de 1,01:1. Se descubrió que dicha proporción molar constante fue posible, a diferencia de experimentos anteriores que emplearon un gran exceso de C1PAMI en la etapa inicial cuando la proporción molar se tenía que variar de 0,99:1 a 1,05:1. Además, el nivel de grupos terminales de N-fenilftalimida sin reaccionar fue casi dos veces el determinado en experimentos anteriores, y el tiempo total de reacción fue tan bajo como 1,5 horas a escala de laboratorio o 3 horas a gran escala, a diferencia de las 8-10 horas en trabajos anteriores.

Ejemplos 17-18 (Realización E)

El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió con un contenido de agua de menos de 10 ppm, un nivel de sólidos de un 25 %, un nivel de CTA de un 3,6 por ciento en moles y un nivel de PTC de un 0,7 por ciento en moles. El BPA-Na empleado se molió por inmersión en un homogeneizador de tejidos a escala de laboratorio en la suspensión del mismo durante 5 minutos (Ejemplo 17) o 10 minutos (Ejemplo 18), reduciendo el diámetro máximo de partícula en cada ejemplo a aproximadamente 200 micrómetros. Los resultados se muestran gráficamente en la FIGURA 2, en comparación con el Control H que emplea BPA-Na sin moler. La ventaja inesperada del uso de BPA-Na de pequeño tamaño de partícula es evidente.

Ejemplos 19-22 (Divulgación F-1)

El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió con un nivel de PTC de un 0,8 por ciento en moles, un nivel de sólidos de un 25 %, un nivel de CTA de un 3,6 por ciento en moles y un contenido de agua como máximo de 10 ppm, usando BPA-Na que se había preparado en tolueno, filtrado y secado al vacío. Se emplearon cuatro calidades diferentes de BPA-Na: estequiométricamente puro hasta un 0,05 % (Ejemplo 19), variando de la pureza estequiométrica en como máximo un 0,15 % (Ejemplo 20), rico en BPA en un 0,3 % (Ejemplo 21) y rico en hidróxido sódico en un 0,3 % (Ejemplo 22).

Los resultados se muestran gráficamente en la FIGURA 3, que muestra una disminución significativa en el peso molecular con el tiempo con el uso de BPA-Na que tiene cualquier proporción de impurezas. Las disminuciones más significativas, al menos durante tiempos de hasta aproximadamente 75 minutos, se producen con el uso de sal que contiene más de un 0,15 % de impurezas.

Ejemplo 23 (Divulgación F-2)

El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió con un nivel de PTC de un 0,8 por ciento en moles, un nivel de sólidos de un 25 %, un nivel de CTA de un 3,7 por ciento en moles y un contenido de agua como máximo de 10 ppm, usando C1PAMI de diversas puridades: dentro de un 0,02 % de la estequiometría, un 6,5 % rico en amina, y un 0,5 % rico en anhídrido. Los resultados se muestran gráficamente en la FIGURA 4, y muestran una ventaja de emplear C1PAMI estequiométricamente puro o rico en anhídrido.

Ejemplo 24 (Divulgación F-2)

El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió con un nivel de PTC de un 0,8 por ciento en moles, un nivel de sólidos de un 25 %, un nivel de CTA de un 3,7 por ciento en moles y un contenido de agua como máximo de 10 ppm, usando C1PAMI estequiométricamente puro y tres muestras que se habían enriquecido con 250, 500 y 3.700 ppm de ftalida. Los resultados se muestran gráficamente en la FIGURA 5, que muestra que niveles de ftalida de hasta 500 ppm producen resultados esencialmente idénticos pero mayores niveles causan una disminución sustancial en el peso molecular con el tiempo.

Ejemplo 25 (Divulgación F-2)

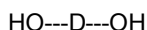
El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió con un nivel de PTC de un 0,8 por ciento en moles, un nivel de sólidos de un 25 %, un nivel de CTA de un 3,5 por ciento en moles y un contenido de agua como máximo de 10 ppm, usando C1PAMI estequiométricamente puro y tres muestras que se habían enriquecido con un 0,2 % en moles, un 0,5 % en moles y un 1,0 % en moles de ácidos clorobenzoicos. Los resultados se muestran gráficamente en la FIGURA 6, que muestra que niveles de ácido clorobenzoico tan bajos como un 0,2 % en moles causan una disminución sustancial en el peso molecular con el tiempo.

REIVINDICACIONES

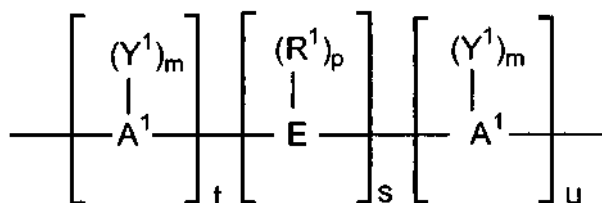
1. Un procedimiento de preparación de un polímero de poliéter aromático que comprende poner en contacto, en un disolvente de baja polaridad, cantidades sustancialmente equimolares de al menos una sal de metal alcalino de un hidrocarburo aromático dihidroxisustituido y al menos un bis(N-(cloroftalimido))compuesto aromático, en presencia de un catalizador de transferencia de fase que es sustancialmente estable a las temperaturas empleadas; en el que la totalidad de las partículas de dicha sal de metal alcalino tiene un diámetro inferior o igual a 200 micrómetros.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el disolvente es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en o-diclorobenceno, diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno, difenilsulfona, fenetol, anisol y veratrol.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la sal de metal alcalino se deriva de al menos un hidrocarburo aromático dihidroxisustituido de fórmula



en la que D tiene la estructura de fórmula:



en la que A¹ representa un grupo aromático;

E comprende una unión que contiene azufre, sulfuro, sulfóxido, sulfona; una unión que contiene fósforo, fosfinilo, fosfonilo; una unión éter; un grupo carbonilo; un grupo nitrógeno terciario; una unión que contiene silicio; silano; siloxi; un grupo cicloalifático; ciclopentilideno, ciclohexilideno, 3,3,5-trimetilciclohexilideno, metilciclohexilideno, 2-[2.2.1]-bicycloheptilideno, neopentilideno, ciclopentadecilideno, ciclododecilideno, adamantilideno; un grupo alquileo o alquilideno, grupo que opcionalmente puede ser parte de uno o más anillos condensados unidos a uno o más grupos aromáticos que portan un sustituyente hidroxil; un grupo alquilideno insaturado; o dos o más grupos alquileo o alquilideno conectados por un resto diferente de alquileo o alquilideno y seleccionado entre el grupo que consiste en una unión aromática, una unión de nitrógeno terciario; una unión éter; una unión carbonilo; una unión que contiene silicio, silano, siloxi; una unión que contiene azufre, sulfuro, sulfóxido, sulfona; una unión que contiene fósforo, fosfinilo, y fosfonilo;

R¹ comprende hidrógeno; un grupo hidrocarburo monovalente, alqueno, alilo, alquilo, arilo, aralquilo, alquarilo, o cicloalquilo; Y¹ independientemente en cada aparición se selecciona entre el grupo que consiste en un átomo inorgánico, un halógeno; un grupo inorgánico, un grupo nitro; un grupo orgánico, un grupo hidrocarburo monovalente, alqueno, alilo, alquilo, arilo, aralquilo, alquarilo, cicloalquilo, y un grupo alcoxi;

la letra "m" representa cualquier número entero desde, e incluyendo, cero al número de posiciones en A¹ disponibles para sustitución;

la letra "p" representa un número entero desde, e incluyendo, cero al número de posiciones en E disponibles para sustitución;

la letra "t" representa un número entero igual a al menos uno;

la letra "s" representa un número entero igual a cero o uno; y

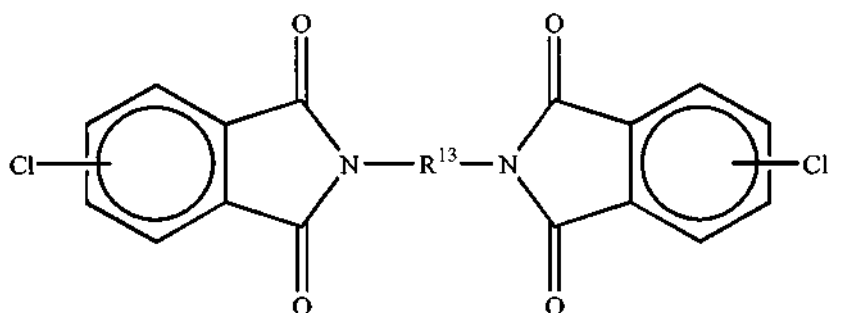
"u" representa cualquier número entero incluyendo cero.

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la sal de metal alcalino se deriva de al menos un hidrocarburo aromático dihidroxisustituido seleccionado entre el grupo que consiste en 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)difenol; 4,4'-bis(3,5-dimetil)difenol; 1,1-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)ciclohexano; 4,4-bis(4-hidroxifenil)heptano; 2,4'-dihidroxidifenilmetano; bis(2-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxi-5-nitrofenil)metano; bis(4-hidroxi-2,6-dimetil-3-metoxifenil)metano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,2-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,1-bis(4-hidroxi-2-clorofenil)etano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-etilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-isopropilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)propano; 3,5,3',5'-tetracloro-4,4'-dihidroxifenilpropano; bis(4-hidroxifenil)ciclohexilmetano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)-1-fenilpropano; 2,4'-dihidroxifenilsulfona; dihidroxinaftaleno, 2,6-dihidroxinaftaleno; hidroquinona; resorcinol; resorcinol sustituidos con alquilo C₁₋₃; 2,2-bis-(4-hidroxifenil)butano; 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano; 1,1-bis-(4-hidroxifenil)ciclohexano; bis(4-hidroxifenilo); sulfuro de bis(4-hidroxifenilo); 2-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil)propano; 2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil)propano; 2-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano; bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)metano; 1,1-bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)etano; 2,2-bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)propano; 2,4-bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano; 3,3-bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)pentano; 1,1-bis-(3,5-

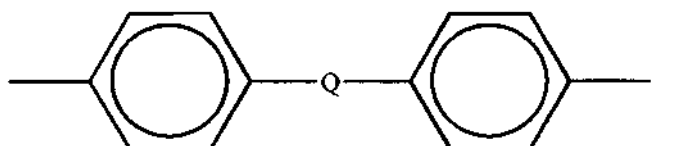
dimetilfenil-4-hidroxifenil)ciclopentano; 1,1-bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)ciclohexano; sulfuro de bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenilo), 3-(4-hidroxifenil)-1,1,3-trimetilindan-5-ol, 1-(4-hidroxifenil)-1,3,3-trimetilindan-5-ol, 2,2,2',2'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espiro[1H-indeno]-6,6'-diol, y las mezclas de los mismos.

5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 en el que la sal de metal alcalino se deriva de bisfenol A.

- 5 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el bis(N-(cloroftalimido))compuesto aromático tiene la fórmula

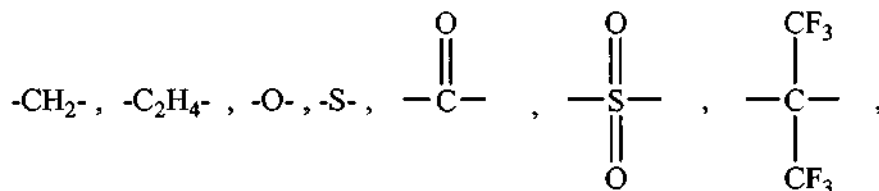


en la que R^{13} comprende un radical hidrocarburo aromático o hidrocarburo halogenado divalente C_{6-22} , un radical alquileo o cicloalquileo C_{2-22} o un radical divalente de fórmula



10

en la que Q es un enlace covalente o un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en

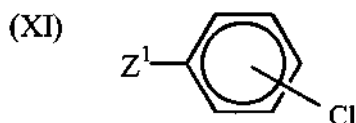


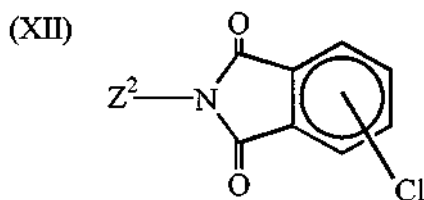
y un grupo alquileo o alquilideno de fórmula C_yH_{2y} , en la que y es un número entero de 1 a 5 inclusive.

- 15 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el catalizador de transferencia de fase es una sal de hexaalquilguanidinio.

8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que también está presente un agente de terminación de cadena.

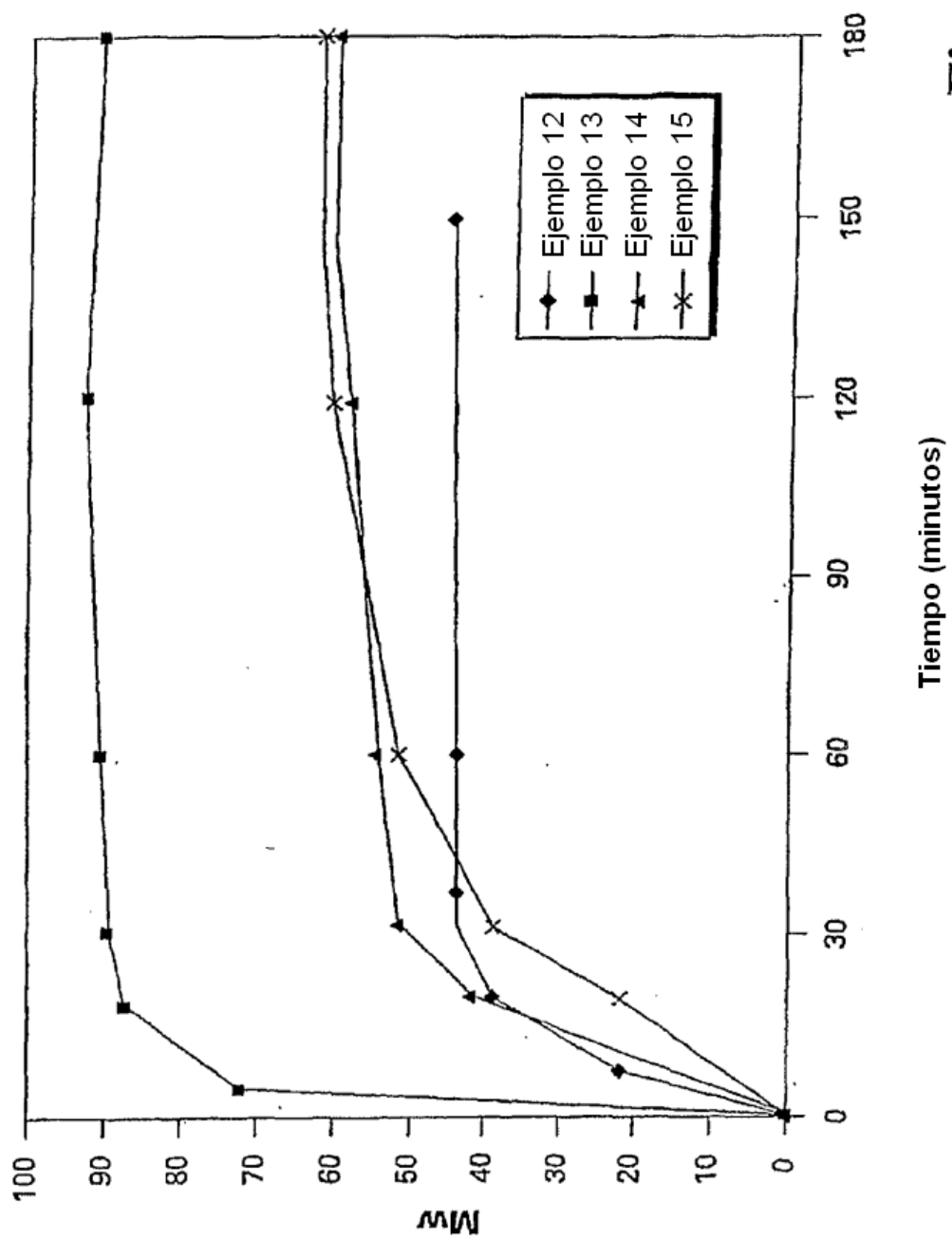
- 20 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 en el que el agente de terminación de cadena es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en haluros de alquilo, cloruros de alquilo, haluros de arilo, cloruros de arilo, compuestos de fórmula (XI) y compuestos de fórmula (XII):

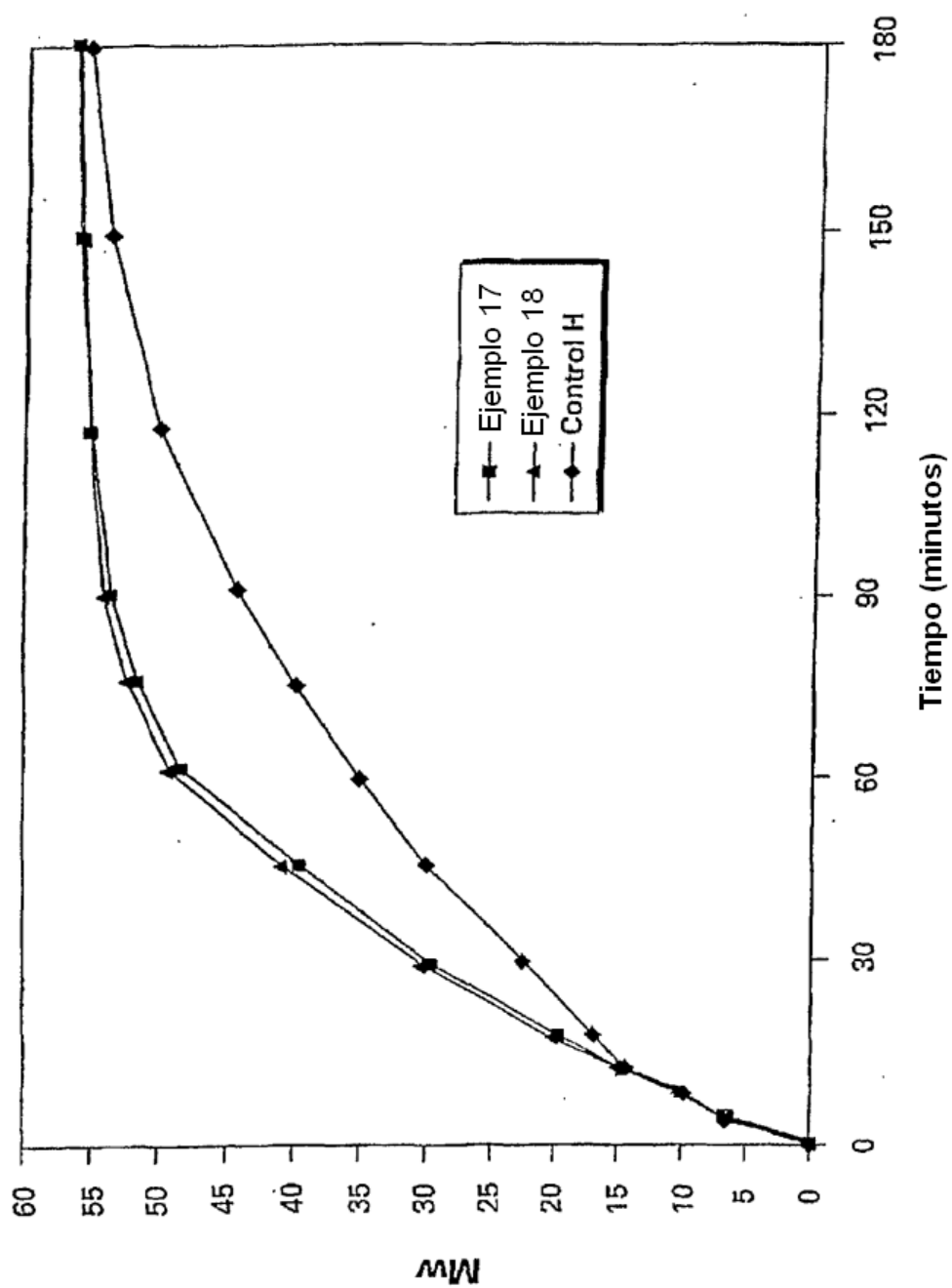


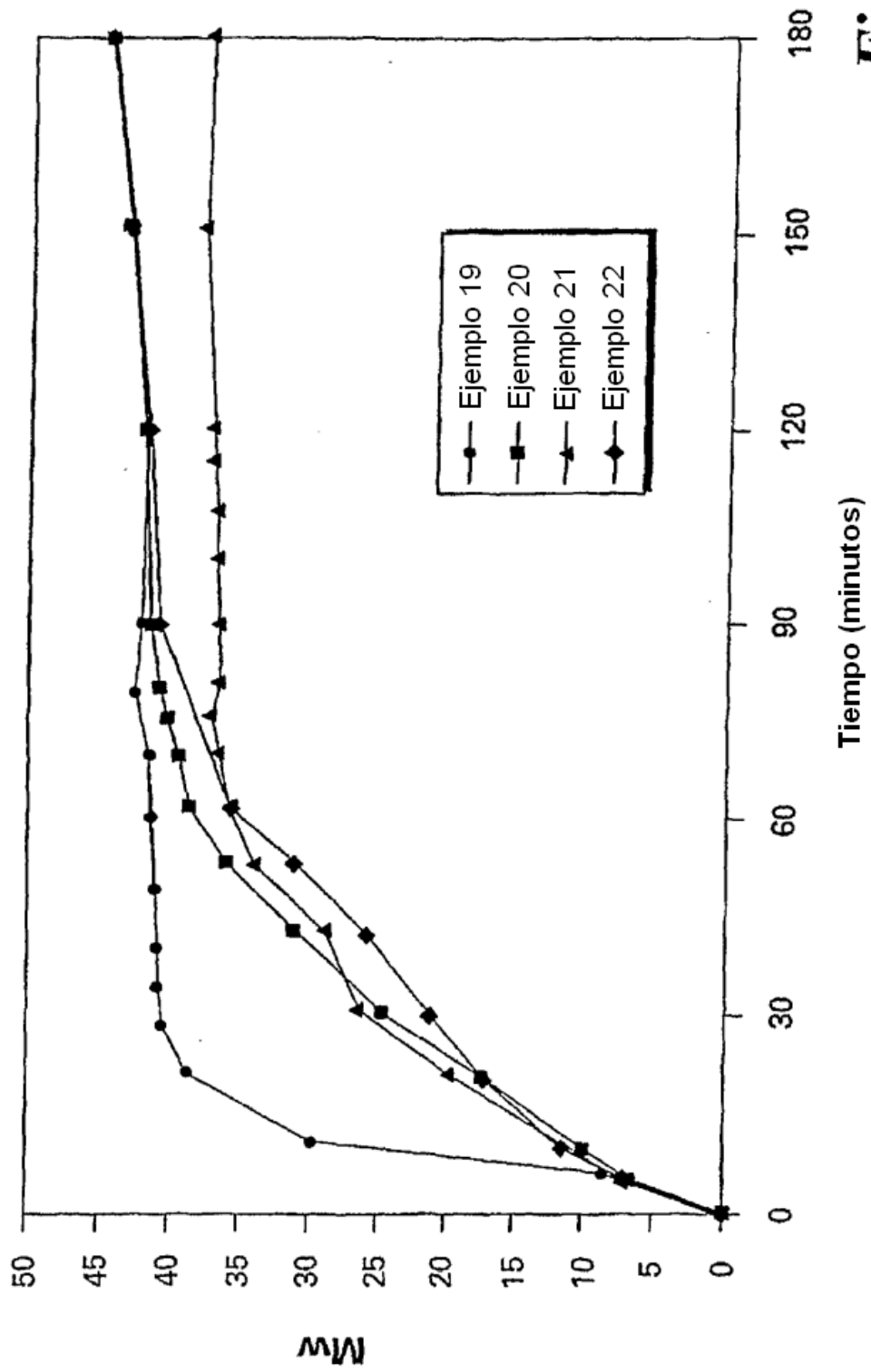


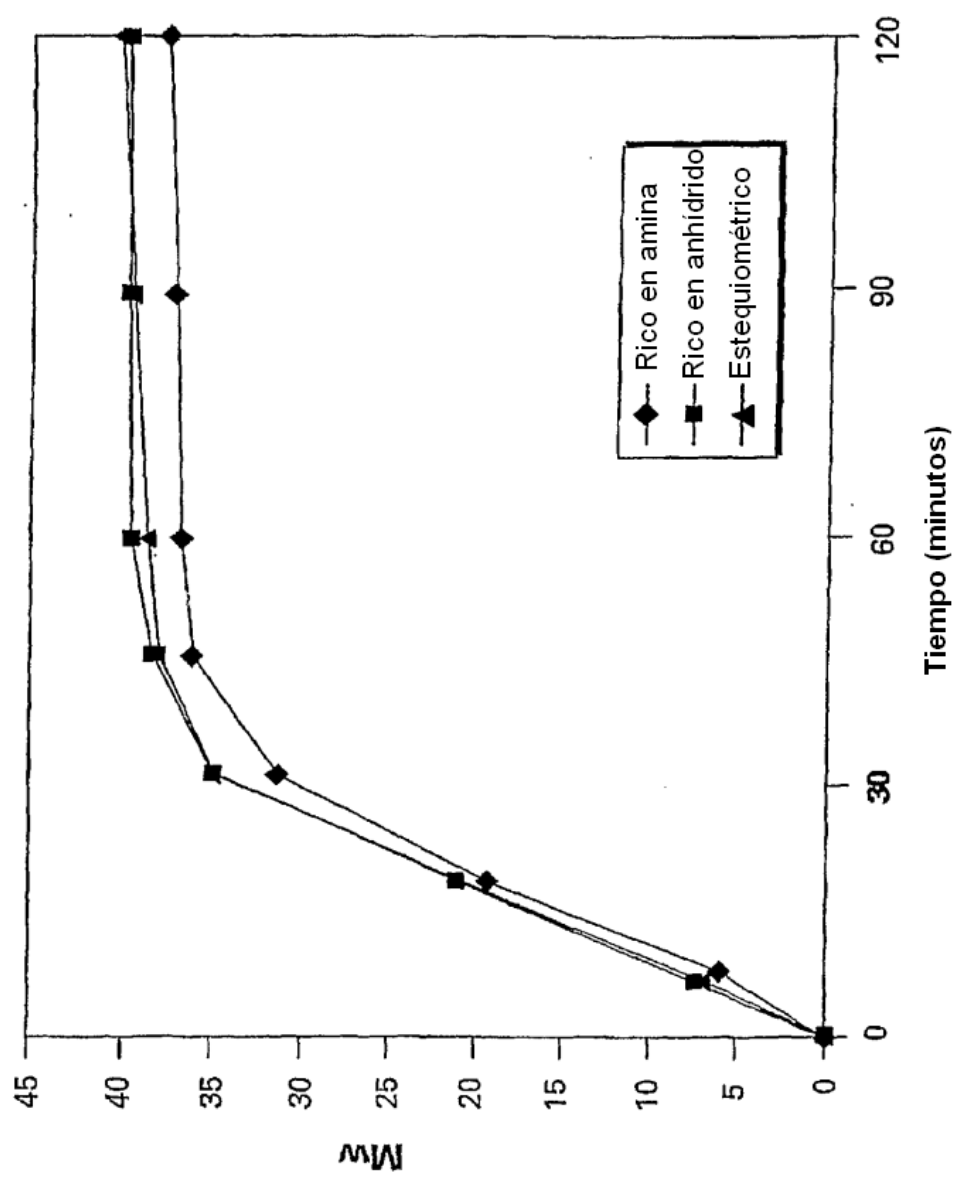
en las que el sustituyente de cloro está en la posición 3 o 4, y Z^1 y Z^2 comprenden un grupo alquilo o arilo sustituido o sin sustituir.

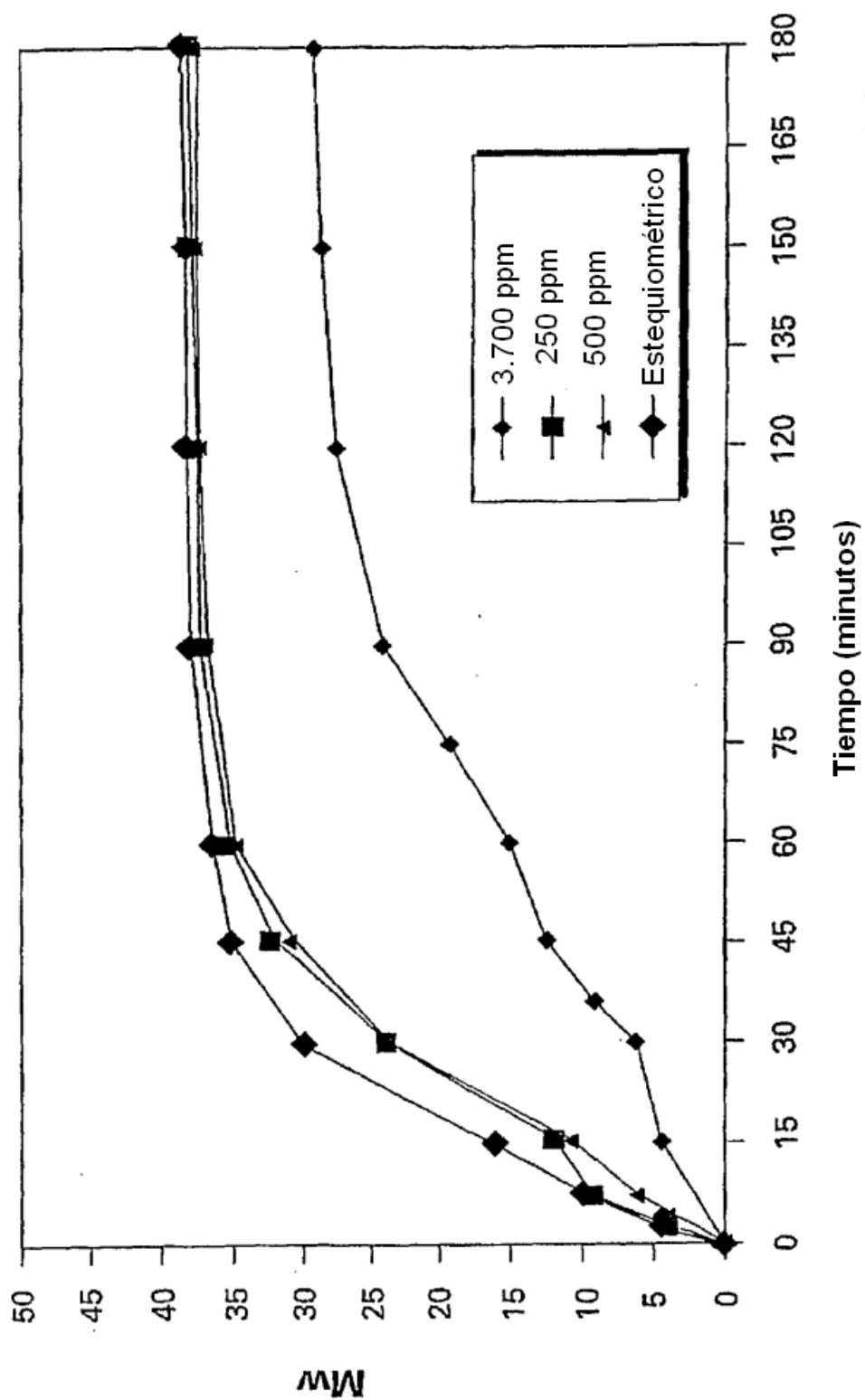
10. Un procedimiento de preparación de una polietérimida aromática que comprende poner en contacto, en o-
 5 diclorobenceno o anisol como disolvente, cantidades sustancialmente equimolares de sal disódica de bisfenol A y al menos un bis(N-(cloroftalimido))compuesto aromático seleccionado entre el grupo que consiste en 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]-benceno, 1,4-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno, 4,4'-bis[N-(3-cloroftalimido)]fenil éter y 4,4'-bis[N-(4-cloroftalimido)]fenil éter, en presencia de un cloruro de hexaalquilguanidinio como catalizador de transferencia de fase y, opcionalmente, al menos un agente de terminación de cadena seleccionado entre el grupo que consiste en 4-cloro-N-metilftalimida, 4-cloro-N-butilftalimida, 4-cloro-N-octadecilftalimida, 3-cloro-N-metilftalimida, 3-cloro-N-butilftalimida, 3-cloro-N-octadecilftalimida, 4-cloro-N-fenilftalimida, 3-cloro-N-fenilftalimida, 1-N-(4-cloroftalimido)-3-(N-ftalimido)benceno, 1-N-(3-cloroftalimido)-3-(N-ftalimido)benceno, 4-N-(3-cloroftalimido)fenil-4'-(N-ftalimido)fenil éter, 4-N-(4-cloroftalimido)fenil-4'-(N-ftalimido)fenil éter, o los correspondientes isómeros derivados de 3,4'-diaminodifenil éter, en el que la totalidad de las partículas de dicho bisfenol A disódico tiene un diámetro inferior o igual a 200
 15 micrómetros.

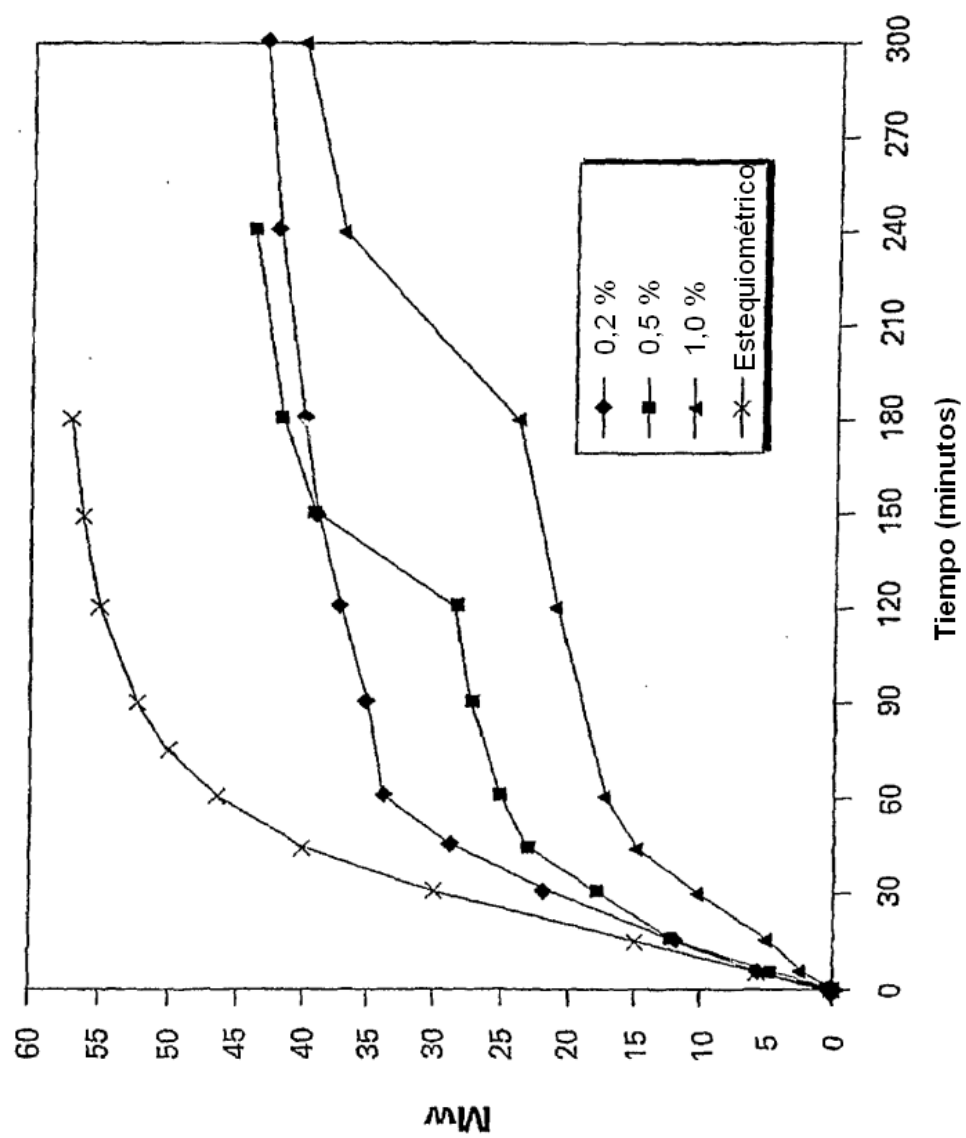
**Fig. 1**

**Fig. 2**

**Fig. 3**

*Fig. 4*

**Fig. 5**

*Fig. 6*