

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 460**

51 Int. Cl.:

**C07D 407/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2008 PCT/US2008/058678**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2009 WO09120212**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2008 E 08744613 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2280963**

54 Título: **Procedimiento de purificación de dianhídridos, dianhídridos así formados y polieterimidias formadas a partir de los mismos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.01.2017**

73 Titular/es:  
**SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)  
Plasticslaan 1  
4612 PX Bergen op Zoom, NL**

72 Inventor/es:  
**PRESSMAN, ERIC;  
KLOPPENBURG, LIOBA, MARIA;  
BERNABE, BEATRIZ, PENALVER;  
RAMESH, NARAYAN;  
ODLE, ROY, RAY;  
KUHLMAN, MATT;  
SINGH, HARPREET y  
GOPALAKRISHNAN, VIJAY**

74 Agente/Representante:  
**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 597 460 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 de purificación de dianhídridos, dianhídridos así formados y polieterimidias formadas a partir de los mismos.

5

### Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para purificar un dianhídrido, a los dianhídridos formados por dicho procedimiento y a polieterimidias formadas a partir de los mismos. Más particularmente, el procedimiento se refiere a la purificación de un anhídrido oxidiftálico.

10

El anhídrido oxidiftálico, un monómero apreciado como componente de una clase única de las polieterimidias de alta temperatura, se puede preparar a partir de anhídrido cloroftálico mediante el acoplamiento de dos moléculas de anhídrido cloroftálico en presencia de un carbonato inorgánico, un disolvente y un catalizador de transferencia de fase. A menudo el producto bruto de una reacción de acoplamiento de este tipo incluye el disolvente, el material o materiales de partida sin reaccionar, el catalizador de transferencia de fase, los subproductos inorgánicos y otras impurezas, que deben separarse del anhídrido oxidiftálico antes de su utilización en la síntesis de polímero.

15

En términos generales, la purificación de anhídridos ha sido objeto de un enorme esfuerzo de investigación. Por ejemplo, se han descrito diversos procesos para la purificación de anhídrido ftálico y ácido piromelítico utilizando carbón activado, y se han dado a conocer en las patentes US nº 1.301.388; 2.937.189; 2.985.665; 3.236.885; y 3.236.885. La patente US nº 2.786.805 da a conocer que el anhídrido ftálico se puede purificar preparando una suspensión del material en agua, calentando la suspensión a entre 375°F y 400°F (191°C a 204°C), eliminando el anhídrido haciendo pasar vapor de agua por la mezcla y condensando los vapores de anhídrido ftálico purificado. La patente US nº 3.338.923 da a conocer un método de purificación de dianhídrido piromelítico mediante un tratamiento con cetonas. Además, la patente US nº 3.338.923 da a conocer que el material se puede purificar mediante la conversión del dianhídrido en el correspondiente ácido con agua y la recristalización del ácido a partir de agua en presencia de carbón activado.

20

25

La patente US nº 4.906.760 da a conocer la eliminación de diversas impurezas de iones metálicos a partir de anhídridos aromáticos. Análogamente, la patente US nº 4.906.760 da a conocer la eliminación de impurezas de iones metálicos a partir de anhídridos aromáticos.

30

La patente US nº 4.870.194 da a conocer una estrategia de purificación para el anhídrido oxidiftálico. Análogamente, la patente US nº 5.145.971 da a conocer un procedimiento para la preparación de ácido oxidiftálico purificado a partir de anhídrido oxidiftálico impuro. La patente US nº 5.336.788 da a conocer la conversión del ácido oxidiftálico en anhídrido oxidiftálico. El documento EP 1 674 443 A (General Electric [EEUU]), de 28 de junio de 2006, da a conocer un método de preparación de un dianhídrido purificado, que comprende las etapas de preparar una primera mezcla que comprende agua, por lo menos un ácido inorgánico y por lo menos un dianhídrido, comprendiendo dicho dianhídrido, por lo menos, una impureza que es soluble en ácido acuoso; calentar dicha primera mezcla hasta que sustancialmente todo el dianhídrido se convierte en un tetraácido, comprendido en una segunda mezcla; filtrar, por lo menos, una porción de dicha segunda mezcla para obtener un tetraácido sólido y un filtrado, comprendiendo dicho filtrado, por lo menos, una porción de dicha impureza; y calentar el tetraácido obtenido en un disolvente con destilación simultánea del agua, obteniéndose una tercera mezcla que comprende un dianhídrido purificado y un disolvente.

35

40

45

A pesar de los esfuerzos y logros de investigación anteriores, persiste la necesidad de desarrollar procesos mejorados para la purificación de los anhídridos oxidiftálicos. La purificación de los anhídridos oxidiftálicos supone un reto, en parte, debido a que ciertos materiales utilizados en los métodos son solubles en disolventes orgánicos, mientras que otros componentes son sustancialmente insolubles en disolventes orgánicos. Las propiedades de solubilidad dispares de los materiales dificultan la creación de un único proceso que tenga en cuenta estas propiedades de solubilidad tan diferentes. Las propiedades de solubilidad dispares de los materiales también dificultan la obtención de un anhídrido oxidiftálico de alta pureza/alta calidad. Además, la purificación de los anhídridos oxidiftálicos constituye un reto, en parte, porque las condiciones de preparación requieren procesos que produzcan anhídridos oxidiftálicos de alta pureza/alta calidad de forma económica y con una utilización mínima de disolvente.

50

55

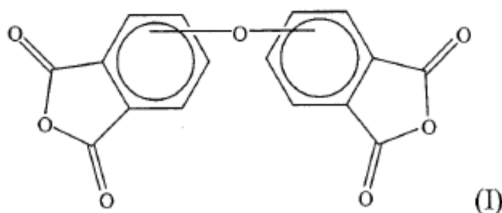
Por las razones anteriores, existe la necesidad de desarrollar métodos para purificar dianhídridos y, en particular, anhídridos oxidiftálicos, que consuman la menor cantidad posible de disolvente sin que se vean afectados el rendimiento o la pureza.

60

### Breve resumen de la invención

En una forma de realización, un procedimiento de purificación de un anhídrido oxidiftálico de estructura (I) comprende las etapas (a) a (f),

65



(a) obtener una primera mezcla, que comprende, por lo menos, un anhídrido oxidiftálico, por lo menos, un disolvente, por lo menos, un catalizador y, por lo menos, una sal inorgánica seleccionada entre el grupo que comprende sales de haluros de metales alcalinos, sales de haluros de metales alcalinotérreos y mezclas de las mismas, estando presente el anhídrido oxidiftálico en la primera mezcla en una cantidad comprendida entre el 10 y el 30 por ciento en peso con respecto al peso total de la primera mezcla;

(b) diluir la primera mezcla, por lo menos, con un disolvente, a fin de obtener una segunda mezcla que tiene un contenido de sólidos del 10 al 30 por ciento con respecto al peso total de la segunda mezcla;

(c) filtrar la segunda mezcla a una temperatura inferior a la temperatura del punto de cristalización del anhídrido oxidiftálico y lavar el sólido con disolvente para obtener un licor madre, un licor de lavado y una tercera mezcla del anhídrido oxidiftálico y sales;

(d) hidrolizar, mediante la adición de (1) un ácido soluble en agua con un  $pK_a$  menor o igual al  $pK_a$  del tetraácido oxidiftálico y (2) agua a la tercera mezcla para formar una cuarta mezcla y calentar dicha cuarta mezcla; enfriar la cuarta mezcla para obtener una mezcla sólido-líquido; filtrar la mezcla sólido-líquido para obtener un licor madre y un componente sólido; y lavar el componente sólido con agua para obtener un licor de lavado y una quinta mezcla de tetraácido oxidiftálico y agua; y

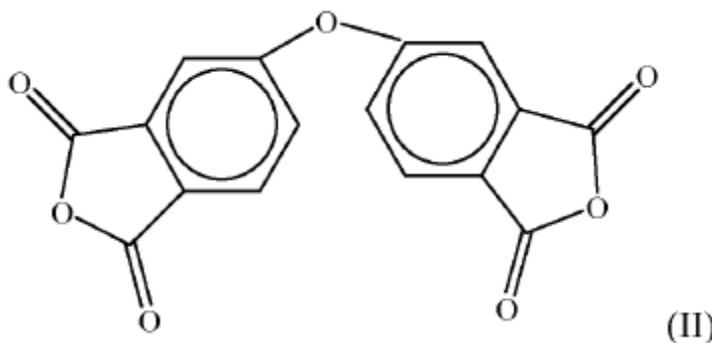
(e) cerrar el anillo del tetraácido oxidiftálico por calentamiento de la quinta mezcla a una temperatura y presión suficientes para convertir el tetraácido oxidiftálico en el anhídrido oxidiftálico, obtener una sexta mezcla; y

(f) filtrar la sexta mezcla para obtener anhídrido oxidiftálico sustancialmente puro, en el que el, por lo menos uno, disolvente de la etapa (b) es licor madre o licor de lavado o mezclas de los mismos reciclados de la etapa (c) y obtenidos en un lote anterior de primera mezcla.

En una forma de realización, se da a conocer un anhídrido oxidiftálico purificado por el procedimiento descrito anteriormente, en el que la sexta mezcla de la etapa (e) comprende menos de 50 ppm (partes por millón) de ión metálico alcalino, menos de 1.000 ppm de anhídrido cloroftálico y menos de 30 ppm de catalizador, con respecto al peso total del anhídrido oxidiftálico en la sexta mezcla; y el, por lo menos uno, disolvente de la etapa (b) es licor madre y licor de lavado reciclados de la etapa (c) y obtenidos en un lote anterior de primera mezcla.

En otra forma de realización, se da a conocer una polieterimida derivada de un anhídrido oxidiftálico purificado por el procedimiento descrito anteriormente, en el que la sexta mezcla de la etapa (f) comprende menos de 50 ppm de ión metálico alcalino, menos de 1.000 ppm de anhídrido cloroftálico y menos de 30 ppm de catalizador, con respecto al peso total del anhídrido oxidiftálico presente en la sexta mezcla, y el, por lo menos uno, disolvente de la etapa (b) es licor madre y licor de lavado reciclados de la etapa (c) y obtenidos de un lote anterior de primera mezcla.

En una forma de realización, un procedimiento de purificación de anhídrido 4,4'-oxidiftálico de estructura (II) comprende las etapas (a) a (f):



(a) obtener una primera mezcla, que comprende anhídrido 4,4'-oxidiftálico, orto-diclorobenceno, por lo menos un

catalizador, incluido cloruro de hexaetilguanidinio, y cloruro de potasio, estando presente el anhídrido 4,4'-oxidiftálico en la primera mezcla en una cantidad comprendida entre el 10 y el 30 por ciento en peso con respecto al peso total de la primera mezcla;

5 (b) diluir la primera mezcla con orto-diclorobenceno a fin de obtener una segunda mezcla que tiene un contenido de sólidos del 10 al 30 por ciento con respecto al peso total de la segunda mezcla;

10 (c) filtrar la segunda mezcla a una temperatura de entre 5°C y 150°C y lavar el sólido con orto-diclorobenceno para obtener un licor madre, un licor de lavado y una tercera mezcla de anhídrido 4,4'-oxidiftálico y cloruro de potasio;

15 (d) hidrolizar mediante la adición de ácido fosfórico y agua a la tercera mezcla seguido de filtración para formar una cuarta mezcla y calentar dicha cuarta mezcla, y a continuación enfriar la cuarta mezcla, en el que una porción del líquido de la cuarta mezcla se decanta, se vuelve a diluir con agua, se filtra y se lava con agua a fin de obtener un licor de lavado y una quinta mezcla de tetraácido 4,4'-oxidiftálico y agua;

20 (e) cerrar el anillo del tetraácido 4,4'-oxidiftálico por calentamiento de la quinta mezcla a una temperatura y presión suficientes para convertir el tetraácido 4,4'-oxidiftálico en el anhídrido 4,4'-oxidiftálico, obtener una sexta mezcla; y

(f) filtrar la sexta mezcla para obtener anhídrido 4,4'-oxidiftálico sustancialmente puro.

#### Breve descripción de los dibujos

25 la figura 1 es un esquema que representa cómo se recicla el disolvente en el método de purificación de anhídrido oxidiftálico dado a conocer.

30 la figura 2 es un gráfico que representa el porcentaje en peso (% en peso) de las impurezas en tortas húmedas ("WC"), donde el número de WC corresponde al número de reciclados de licor madre (ML) y licor de lavado (WL) combinados a un nivel de dilución de sólidos del 15%.

la figura 3 es un gráfico que representa el porcentaje en peso de impurezas en el licor madre en función de los ciclos de ML y WL combinados en una dilución de sólidos del 15%.

35 la figura 4 es un gráfico que representa el porcentaje en peso de impurezas en el licor madre en función de los ciclos con ML y WL combinados a gran escala, utilizando un sistema de filtración DrM.

40 la figura 5 es un gráfico que representa las impurezas en las WC en función del reciclado de ML y WL combinados a gran escala, utilizando un sistema de filtración DrM.

la figura 6 es un diagrama que representa el porcentaje en peso de impurezas en las WC frente a los lavados con orto-diclorobenceno a gran escala, utilizando un sistema de filtración DrM.

#### Descripción detallada de la invención

45 La presente invención se basa en el descubrimiento de que, mediante la puesta en práctica de una combinación específica de dilución, filtrado, hidrólisis, cierre de anillo y etapas de filtrado, es posible purificar un anhídrido oxidiftálico en un proceso que produce ciertos materiales que son solubles e insolubles en disolventes orgánicos, y obtener un producto de anhídrido oxidiftálico de alta pureza y alta calidad en un solo proceso. La presente invención  
50 también se basa en el descubrimiento de que, mediante la puesta en práctica de una secuencia de etapas de este tipo con un disolvente orgánico reutilizado/reciclado y agua reutilizada/reciclada (materiales que contienen un alto nivel de impurezas y que normalmente se descartan en los procesos), es posible purificar un anhídrido oxidiftálico en determinadas condiciones y obtener un producto de alta pureza y calidad. Ventajosamente, el procedimiento minimiza el uso de disolvente, reduce los costes de fabricación y reduce las corrientes residuales producidas por la  
55 planta de producción. El presente procedimiento de purificación de un anhídrido oxidiftálico puede entenderse más fácilmente haciendo referencia a la siguiente descripción detallada de formas de realización preferidas y a los ejemplos incluidos en la misma. En la presente memoria y en las reivindicaciones adjuntas, se hace referencia a diversos términos que se definen con el significado que sigue a continuación:

60 Las formas singulares "un", "una" y "el" o "la" incluyen los referentes en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Los extremos de todos los intervalos dirigidos a la misma característica o componente son independientemente combinables e incluyen los extremos especificados.

65 "Opcional" u "opcionalmente" significan que el acontecimiento o circunstancia descritos a continuación pueden o no tener lugar, y que la descripción incluye los casos en los que dicho acontecimiento o circunstancia tiene lugar y los casos en los que no.

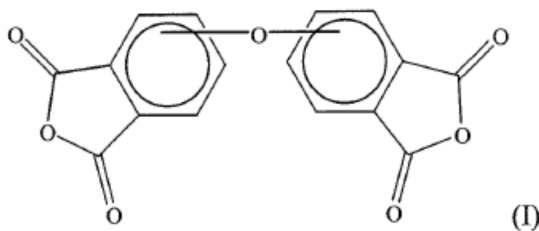
Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión “disolver sustancialmente todo el anhídrido oxidifáltico presente” significa disolver, por lo menos, el 90 por ciento del anhídrido oxidifáltico presente.

- 5 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término “radical aromático” se refiere a un conjunto de átomos que tiene una valencia de por lo menos uno y comprende, por lo menos, un grupo aromático. El conjunto de átomos que tiene una valencia de por lo menos uno y que comprende, por lo menos, un grupo aromático puede incluir heteroátomos, tales como nitrógeno, azufre, selenio, silicio y oxígeno, o puede estar compuesto exclusivamente por carbono e hidrógeno. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término “radical aromático” incluye, aunque sin limitarse a los mismos, los radicales fenilo, piridilo, furanilo, tienilo, naftilo, fenileno y bifenilo. Tal como se ha señalado, el radical aromático contiene, por lo menos, un grupo aromático. El grupo aromático es invariablemente una estructura cíclica que tiene  $4n + 2$  electrones “deslocalizados”, donde “n” es un número entero igual a 1 o mayor, tal como ilustran los grupos fenilo ( $n = 1$ ), los grupos tienilo ( $n = 1$ ), los grupos furanilo ( $n = 1$ ), los grupos naftilo ( $n = 2$ ), los grupos azuleno ( $n = 2$ ), los 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 de fenilo (el grupo aromático) y un grupo metileno (componente no aromático). Análogamente, un radical tetrahidronaftilo es un radical aromático que comprende un grupo aromático ( $C_6H_3$ ) fusionado con un componente no aromático  $-(CH_2)_4-$ . Por conveniencia, en la presente memoria el término “radical aromático” se define de modo que incluye un amplio espectro de grupos funcionales, tales como grupos alquilo, grupos alqueno, grupos alquino, grupos haloalquilo, grupos haloaromáticos, grupos dienilo conjugados, grupos alcohol, grupos éter, grupos aldehídos, grupos cetona, grupos ácido carboxílico, grupos acilo (por ejemplo, derivados de ácido carboxílico, tales como ésteres y amidas), grupos amina, grupos nitro y similares. Por ejemplo, el radical 4-metilfenilo es un radical aromático  $C_7$  que comprende un grupo metilo, siendo dicho grupo metilo un grupo funcional que es un grupo alquilo. Análogamente, el grupo 2-nitrofenilo es un radical aromático  $C_6$  que comprende un grupo nitro, siendo dicho grupo nitro un grupo funcional. Entre los radicales aromáticos se incluyen radicales aromáticos halogenados, tales como 4-trifluorometilfenilo, hexafluoroisopropilideno-bis(4-fen-1-iloxi) (es decir,  $-OPhC(CF_3)_2PhO-$ ), 4-clorometilfen-1-ilo, 3-trifluorovinil-2-tienilo, 3-triclorometilfen-1-ilo (es decir,  $3-CCl_3Ph-$ ), 4-(3-bromoprop-1-il)fen-1-ilo (es decir,  $4-BrCH_2CH_2CH_2Ph-$ ) y similares. Otros ejemplos de radicales aromáticos son 4-aliloxifen-1-oxi, 4-aminofen-1-ilo (es decir,  $4-H_2NPh-$ ), 3-aminocarbonilfen-1-ilo (es decir,  $NH_2COPh-$ ), 4-benzoilfen-1-ilo, dicianometilidenobis(4-fen-1-iloxi) (es decir,  $-OPhC(CN)_2PhO-$ ), 3-metilfen-1-ilo, metileno-bis(4-fen-1-iloxi) (es decir,  $-OPhCH_2PhO-$ ), 2-etilfen-1-ilo, feniletlenilo, 3-formil-2-tienilo, 2-hexil-5-furanilo, hexametilen-1,6-bis(4-fen-1-iloxi) (es decir,  $-OPh(CH_2)_6PhO-$ ), 4-hidroximetilfen-1-ilo (es decir,  $4-HOCH_2Ph-$ ), 4-mercaptometilfen-1-ilo (es decir,  $4-HSCH_2Ph-$ ), 4-metiltofeno-1-ilo (es decir,  $4-CH_3SPh-$ ), 3-metoxifen-1-ilo, 2-metoxicarbonilfen-1-iloxi (por ejemplo, metilsalicilo), 2-nitrometilfen-1-ilo (es decir,  $2-NO_2CH_2Ph$ ), 3-trimetilsililfen-1-ilo, 4-t-butildimetilsililfen-1-ilo, 4-vinilfen-1-ilo, vinilidenobis(fenilo) y similares. La expresión “un radical aromático  $C_3-C_{10}$ ” incluye radicales aromáticos que contienen, por lo menos, tres átomos de carbono, pero no más de 10. El radical aromático 1-imidazolilo ( $C_3H_2N_2-$ ) representa un radical aromático  $C_3$ . El radical bencilo ( $C_7H_7-$ ) representa un radical aromático  $C_7$ .
- 40 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término “radical cicloalifático” se refiere a un radical que tiene una valencia de por lo menos uno, y que comprende un conjunto 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 ( $C_6H_{11}CH_2-$ ) es un radical cicloalifático que comprende un anillo ciclohexilo (el conjunto de átomos que es cíclico pero que no es aromático) 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. Por conveniencia, en la presente memoria el término “radical cicloalifático” se define de modo que incluye un amplio espectro de grupos funcionales, tales como grupos alquilo, grupos alqueno, grupos alquino, grupos haloalquilo, grupos dienilo conjugados, grupos alcohol, grupos éter, grupos aldehídos, grupos cetona, grupos ácido carboxílico, grupos acilo (por ejemplo, derivados de ácido carboxílico, tales como ésteres y amidas), grupos amina, grupos nitro y similares. Por ejemplo, el radical 4-metilciclopent-1-ilo es un radical cicloalifático  $C_6$  que comprende un grupo metilo, siendo dicho grupo metilo un grupo funcional que es un grupo alquilo. Análogamente, el grupo 2-nitrociclobut-1-ilo es un radical aromático  $C_4$  que comprende un grupo nitro, siendo dicho grupo nitro un grupo funcional. Un radical cicloalifático puede comprender uno o más átomos de halógeno, que pueden ser iguales o diferentes. Entre los átomos de halógeno se incluyen, por ejemplo; flúor, cloro, bromo y yodo. Entre los radicales cicloalifáticos que comprenden uno o más átomos de halógeno se incluyen 2-trifluorometilciclohex-1-ilo, 4-bromodifluorometilciclooct-1-ilo, 2-clorodifluorometilciclohex-1-ilo, hexafluoroisopropilideno-2,2-bis(ciclohex-4-ilo) (es decir,  $-C_6H_{10}C(CF_3)_2C_6H_{10}-$ ), 2-clorometilciclohex-1-ilo, 3-difluorometilenciclohex-1-ilo, 4-triclorometilciclohex-1-iloxi, 4-bromodiclorometilciclohex-1-iltio, 2-bromoetilciclopent-1-ilo, 2-bromopropilciclohex-1-iloxi (por ejemplo,  $CH_3CHBrCH_2C_6H_{10}-$ ) y similares. Otros ejemplos de radicales cicloalifáticos son 4-aliloxiciclohex-1-ilo, 4-aminociclohex-1-ilo (es decir,  $H_2NC_6H_{10}-$ ), 4-aminocarbonilciclopent-1-ilo (es decir,  $NH_2COC_5H_8-$ ), 4-acetiloxiciclohex-1-ilo, 2,2-dicianoisopropilidenobis(ciclohex-4-iloxi) (es decir,  $-OC_6H_{10}C(CN)_2C_6H_{10}O-$ ), 3-metilciclohex-1-ilo, metileno-bis(ciclohex-4-iloxi) (es decir,  $-OC_6H_{10}CH_2C_6H_{10}O-$ ), 1-etilciclobut-1-ilo, ciclopropiletenilo, 3-formil-2-terahidrofuranilo, 2-hexil-5-tetrahidrofuranilo, hexametilen-1,6-bis(ciclohex-4-iloxi) (es decir,  $-OC_6H_{10}(CH_2)_6C_6H_{10}O-$ ), 4-hidroximetilciclohex-1-ilo (es decir,  $4-HOCH_2C_6H_{10}-$ ), 4-mercaptometilciclohex-1-ilo (es decir,  $4-HSCH_2C_6H_{10}-$ ), 4-metilciclohex-1-ilo (es decir,  $4-CH_3SC_6H_{10}-$ ), 4-metoxiciclohex-1-ilo,

2-metoxicarbonilciclohex-1-iloxi (2-CH<sub>3</sub>OCOC<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O-), 4-nitrometilciclohex-1-ilo (es decir, NO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-), 3-trimetilsililciclohex-1-ilo, 2-t-butildimetilsililciclohex-1-ilo, 4-trimetoxisililciclohex-1-ilo (por ejemplo, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-), 4-vinilciclohexen-1-ilo, vinilidenobis(ciclohexilo) y similares. La expresión “un radical cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>” incluye radicales cicloalifáticos que contienen, por lo menos, tres átomos de carbono, pero no más de 10. El radical cicloalifático 2-tetrahidrofurano (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O-) representa un radical cicloalifático C<sub>4</sub>. El radical ciclohexilmetilo (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>-) representa un radical cicloalifático C<sub>7</sub>.

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término “radical alifático” se refiere a un radical orgánico que tiene una valencia de, por lo menos, uno y que consiste en un conjunto lineal o ramificado de átomos que no es cíclico. Los radicales alifáticos se definen de tal modo que comprenden, por lo menos, un átomo de carbono. El conjunto de átomos que comprenden el radical alifático puede incluir heteroátomos, tales como nitrógeno, azufre, silicio, selenio y oxígeno, o puede estar compuesto exclusivamente de carbono e hidrógeno. Por conveniencia, en la presente memoria el término “radical alifático” se define de modo que incluye, como parte del “conjunto de átomos lineal o ramificado que no es cíclico”, un amplio espectro de grupos funcionales, tales como grupos alquilo, grupos alqueno, grupos alquino, grupos haloalquilo, grupos dienilo conjugados, grupos alcohol, grupos éter, grupos aldehídos, grupos cetona, grupos ácido carboxílico, grupos acilo (por ejemplo, derivados de ácido carboxílico, tales como ésteres y amidas), grupos amina, grupos nitro y similares. Por ejemplo, el radical 4-metilpent-1-ilo es un radical alifático C<sub>6</sub> que comprende un grupo metilo, siendo dicho grupo metilo un grupo funcional que es un grupo alquilo. Análogamente, el grupo 4-nitrobut-1-ilo es un radical alifático C<sub>4</sub> que comprende un grupo nitro, siendo dicho grupo nitro un grupo funcional. Un radical alifático puede ser un grupo haloalquilo que comprende uno o más átomos de halógeno, que pueden ser iguales o diferentes. Entre los átomos de halógeno se incluyen, por ejemplo; flúor, cloro, bromo y yodo. Entre los radicales alifáticos que comprenden uno o más átomos de halógeno se incluyen los haluros de alquilo trifluorometilo, bromodifluorometilo, clorodifluorometilo, hexafluorisopropilideno, clorometilo, difluorovinilideno, triclorometilo, bromodiclorometil, bromoetilo, 2-bromotrimetileno (por ejemplo, -CH<sub>2</sub>CHBrCH<sub>2</sub>-) y similares. Otros ejemplos de radicales alifáticos son alilo, aminocarbonilo (es decir, -CONH<sub>2</sub>), carbonilo, 2,2-dicianoisopropilideno (es decir, -CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), metilo (es decir, -CH<sub>3</sub>), metileno (es decir, -CH<sub>2</sub>-), etilo, etileno, formilo (es decir, -CHO), hexilo, hexametileno, hidroximetilo (es decir, -CH<sub>2</sub>OH), mercaptometilo (es decir, -CH<sub>2</sub>SH), metiltio (es decir, -SCH<sub>3</sub>), metiltiommetilo (es decir, -CH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>), metoxi, metoxicarbonilo (es decir, CH<sub>3</sub>OCO-), nitrometilo (es decir, -CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>), tiocarbonilo, trimetilsililo (es decir, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-), t-butildimetilsililo, 3-trimetoxisililpropilo (es decir, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), vinilo, vinilideno y similares. A modo de ejemplo adicional, un radical C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alifático contiene, por lo menos, un átomo de carbono, pero no más de 10. Un grupo metilo (es decir, CH<sub>3</sub>-) es un ejemplo de un radical alifático C<sub>1</sub>. Un grupo decilo (es decir, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-) es un ejemplo de radical alifático C<sub>10</sub>.

Tal como se ha indicado, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de purificación de un anhídrido oxidiftálico de estructura (I), comprendiendo dicho procedimiento las etapas (a) a (f),



(a) obtener una primera mezcla, que comprende, por lo menos, un anhídrido oxidiftálico, por lo menos, un disolvente, por lo menos, un catalizador y, por lo menos, una sal inorgánica seleccionada entre el grupo que comprende sales de haluros de metales alcalinos, sales de haluros de metales alcalinotérreos y mezclas de las mismas, estando presente el anhídrido oxidiftálico en la primera mezcla en una cantidad comprendida entre el 10 y el 30 por ciento en peso con respecto al peso total de la primera mezcla;

(b) diluir la primera mezcla, por lo menos, con un disolvente, a fin de obtener una segunda mezcla que tiene un contenido de sólidos del 10 al 30 por ciento con respecto al peso total de la segunda mezcla;

(c) filtrar la segunda mezcla a una temperatura inferior a la temperatura del punto de cristalización del anhídrido oxidiftálico y lavar el sólido con disolvente para obtener un licor madre, un licor de lavado y una tercera mezcla del anhídrido oxidiftálico y sales;

(d) hidrolizar mediante la adición de (1) un ácido soluble en agua con un pK<sub>a</sub> menor o igual al pK<sub>a</sub> del tetraácido oxidiftálico y (2) agua para formar una cuarta mezcla y calentar dicha cuarta mezcla, seguido de enfriar la cuarta mezcla para obtener una mezcla sólido-líquido; opcionalmente, decantar una porción del líquido y a continuación volver a diluir la mezcla sólido-líquido restante con agua; a continuación, filtrar la mezcla sólido-líquido o la mezcla sólido-líquido rediluida para obtener un licor madre y un componente sólido; y lavar el componente sólido con agua para obtener un licor de lavado y una quinta mezcla, que comprende tetraácido oxidiftálico y agua;

(e) cerrar el anillo del tetraácido oxidiftálico por calentamiento de la quinta mezcla a una temperatura y presión suficientes para convertir el tetraácido oxidiftálico en el anhídrido oxidiftálico, obtener una sexta mezcla; y

5 (f) filtrar la sexta mezcla para obtener anhídrido oxidiftálico sustancialmente puro,

en el que el disolvente de la etapa (b) es licor madre o licor de lavado o mezclas de los mismos reciclados de la etapa (c) y obtenidos en un lote anterior de primera mezcla.

10 En una forma de realización, el catalizador de la primera mezcla se selecciona entre el grupo que comprende cloruro de hexaetilguanidinio, bromuro de hexaetilguanidinio, bromuro de hexa-n-butilguanidinio, dibromuros de 1,6-bis(N,N',N'',N'''-penta-n-butilguanidinio)hexano, dibromuros de 1,6-bis(N-n-butil-N',N'',N'''-tetraetilguanidinio)hexano, sales de fosfonio y combinaciones de los mismos.

15 El procedimiento dado a conocer utiliza disolvente orgánico no reciclado y reciclado. El licor madre y el licor de lavado de la etapa (c) también se pueden denominar primer licor madre y primer licor de lavado, respectivamente. El licor madre y el licor de lavado de la etapa (d) también se pueden denominar segundo licor madre y segundo licor de lavado, respectivamente. Al filtrar la sexta mezcla, se obtienen un licor madre y un licor de lavado adicionales, también denominados tercer licor madre y tercer licor de lavado, respectivamente. Cada uno de los anteriormente  
20 mencionados primer, segundo y tercer licores madre y primer, segundo y tercer licores de lavado son potencialmente reciclables. El disolvente de la etapa (b) es licor madre o licor de lavado o mezclas de los mismos reciclados de la etapa (c) y obtenidos en un lote anterior de primera mezcla. En otra forma de realización, el licor madre, el licor de lavado o mezclas de los mismos se reciclan un número suficiente de veces para alcanzar una concentración de estado estacionario de impurezas, incluidas, por lo menos, una de entre anhídrido cloroftálico,  
25 catalizador, anhídrido hidroxiftálico y anhídrido oxidiftálico en el licor madre o licor de lavado. En una forma de realización, el licor madre o el licor de lavado o mezclas de los mismos se reciclan de 1 a 20.000 veces.

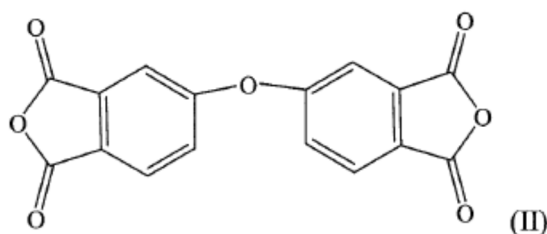
El procedimiento dado a conocer también utiliza disolventes acuosos no reciclados y reciclados. En una forma de realización, el agua de la etapa (d) es agua reciclada de un componente seleccionado entre el grupo que comprende  
30 licor madre, licor de lavado y combinaciones de los mismos procedente de la etapa (d) y obtenido a partir de un lote anterior de quinta mezcla. En otra forma de realización, el licor de lavado acuoso de la etapa (d) se recicla una o más veces. En otra forma de realización, el licor de lavado acuoso de la etapa (d) se recicla de una a 20.000 veces.

El uso de disolvente reciclado se representa esquemáticamente en la figura 1 y se aplica a los disolventes tanto  
35 orgánicos como acuosos. En primer lugar, la suspensión de reacción 14 se introduce en el tanque de alimentación 10, donde el licor madre se puede decantar opcionalmente. Cuando la decantación es deseable, el licor madre decantado se suministra por la vía 40 al tanque de licor madre 34 para su reciclado. La suspensión 14 se diluye con, por lo menos, el disolvente fresco 16 y/o disolvente reciclado, incluido el licor de lavado reciclado 26 y/o el licor madre reciclado 28, obtenidos de un lote anterior de la suspensión. El licor de lavado reciclado 26 se dirige al tanque  
40 de alimentación 10 desde el tanque de licor de lavado 24 a través de la vía 22. El tanque de licor de lavado 24 también se denomina tanque de purga para recibir el disolvente de retención de la unidad de filtración 12. El licor madre reciclado 28 se dirige al tanque de alimentación 10 desde el tanque de licor madre 34 a través de la vía 30. A continuación, la suspensión diluida en el tanque de alimentación 10 se dirige a una unidad de filtración 12 a través de la vía 32. La suspensión puede circular en ciclo entre la unidad de filtración 12 y el tanque de alimentación 10 a  
45 través de las vías 44 y 32 a fin de efectuar el acondicionamiento deseado de la unidad de filtración cuando resulta deseable. A continuación, la suspensión se filtra para producir una torta húmeda y un licor madre. El licor madre se dirige al tanque de licor madre 34 para su reciclaje a través de la vía 18. La torta húmeda se lava con disolvente fresco, suministrado a través de la vía 36 y/u, opcionalmente, disolvente reciclado, incluidos el licor de lavado 26,  
50 introducido a través de la vía 38, y/o el licor madre reciclado 28, introducido a través de la vía 42. En una forma de realización, el licor madre 28 y el licor de lavado 26 se reciclan de forma individual. En una forma de realización, el licor madre 28 y el licor de lavado 26 se combinan y se reciclan conjuntamente. Este esquema de reciclaje de disolventes es aplicable a cada una de las etapas de dilución, decantación y filtración.

Se obtienen niveles bajos de impurezas en diversas etapas del procedimiento de purificación. En una forma de  
55 realización, la tercera mezcla de la etapa (c) comprende menos del 2 por ciento en peso de anhídrido cloroftálico. En una forma de realización, la tercera mezcla también comprende menos del 2 por ciento en peso de un catalizador. En una forma de realización, la quinta mezcla de la etapa (d) comprende menos de 2000 ppm de un catalizador. En una forma de realización, la quinta mezcla de la etapa (d) comprende menos de 30 ppm de un catalizador. En una forma de realización, la sexta mezcla de la etapa (f) comprende menos de 100 ppm de un ion de metal alcalino o ion  
60 de metal alcalinotérreo con respecto al peso del anhídrido oxidiftálico presente en la sexta mezcla. En otra forma de realización, la sexta mezcla comprende menos de 200 ppm de ácido cloroftálico con respecto al peso del anhídrido oxidiftálico presente en la sexta mezcla. En otra forma de realización, la sexta mezcla de la etapa (e) contiene fósforo en una cantidad menor de 100 ppm con respecto al peso del anhídrido oxidiftálico presente en la sexta  
65 mezcla.

En adelante, los anhídridos oxidiftálicos representados por la estructura genérica (I) a veces se denominan "ODPA".

Los anhídridos oxidiftálicos representados por la estructura (I) también se pueden denominar “bisanhídridos”. El género representado por la estructura (I) incluye anhídridos oxidiftálicos puros, tales como anhídrido 4,4'-oxidiftálico, anhídrido 3,3'-oxidiftálico y anhídrido 3,4'-oxidiftálico. Alternativamente, el género representado por la estructura (I) incluye mezclas de anhídridos oxidiftálicos, por ejemplo, una mezcla de anhídrido 4,4'-oxidiftálico y anhídrido 3,3'-oxidiftálico. En una forma de realización, la estructura (I) representa un bisanhídrido que consiste esencialmente en anhídrido 3,3'-oxidiftálico. En una forma de realización alternativa, la estructura (I) representa un bisanhídrido que consiste esencialmente en anhídrido 3,4'-oxidiftálico. En otra forma de realización, la estructura (I) representa una mezcla de anhídrido 3,3'-oxidiftálico y anhídrido 3,4'-oxidiftálico. En formas de realización alternativas, están presentes cantidades menores (es decir, cada uno de los componentes “menores” representa menos de aproximadamente el 5 por ciento en peso del peso total de la composición) de anhídrido 3,3'-oxidiftálico y anhídrido 3,4'-oxidiftálico en un anhídrido oxidiftálico que consiste principalmente en anhídrido 4,4'-oxidiftálico. El término “que consiste principalmente en” se refiere a una composición que tiene un componente principal que representa el 90 por ciento en peso o más del peso total de la composición. En una forma de realización, el anhídrido oxidiftálico comprende anhídrido 4,4'-oxidiftálico de estructura (II).



Tal como se ha indicado, el método para la purificación de un anhídrido oxidiftálico comprende las etapas (a) a (f), en el que una primera mezcla de la etapa (a) comprende, por lo menos, un anhídrido oxidiftálico, por lo menos, un disolvente y, por lo menos, una sal inorgánica. A continuación, las etapas adicionales (dilución de la primera mezcla con un disolvente para obtener una segunda mezcla (etapa (b)), filtrado del anhídrido oxidiftálico presente en la segunda mezcla para obtener una tercera mezcla (etapa (c)), hidrólisis por adición de ácido y agua para formar una cuarta mezcla, y calentamiento de la cuarta mezcla para obtener una quinta mezcla, que comprende tetraácido oxidiftálico y agua (etapa (d)), cierre del anillo del tetraácido oxidiftálico por calentamiento de la quinta mezcla para formar una sexta mezcla del anhídrido oxidiftálico (etapa (e)) y filtrado de la sexta mezcla (etapa (f))), proporcionan el anhídrido oxidiftálico purificado. En cada una de las etapas (a) a (d) se requiere la presencia, por lo menos, de un disolvente. La etapa (e), el calentamiento de la quinta mezcla, se puede llevar a cabo con o sin la presencia de disolvente orgánico, pero más particularmente con un disolvente orgánico.

Entre los ejemplos de disolventes se incluyen disolventes apolares y disolventes apróticos polares. Típicamente, la primera mezcla (etapa (a)) comprende un disolvente aromático, por ejemplo, un disolvente hidrocarbonado aromático o disolvente cloroaromático. En una forma de realización, el disolvente tiene un punto de ebullición mayor de aproximadamente 120°C, preferentemente mayor de aproximadamente 150°C y más preferentemente mayor de aproximadamente 180°C. En una forma de realización, el disolvente se selecciona entre el grupo que comprende clorobenceno, orto-diclorobenceno (o-diclorobenceno u oDCB), para-diclorobenceno, 2,4-diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno, difenil sulfona, fenetol, anisol, veratrol, tolueno, xileno, mesitileno y mezclas de los mismos. En una forma de realización se utilizan uno o más disolventes aromáticos clorados. Entre los ejemplos de disolventes aromáticos clorados se incluyen, aunque sin limitarse a los mismos, clorobenceno, orto-diclorobenceno, 2,4-diclorotolueno y 1,2,4-triclorobenceno. En una forma de realización se utiliza 2,4-diclorotolueno. En una forma de realización alternativa, por lo menos, un disolvente de la etapa (a) es orto-diclorobenceno. La utilización de un disolvente de punto de ebullición relativamente alto, tal como los disolventes aromáticos ejemplificados en la presente memoria, permite, por ejemplo, que la etapa de calentamiento (e) se lleve a cabo a temperaturas que exceden el punto de ebullición del disolvente a presiones superatmosféricas relativamente modestas, y correspondientemente mayores índices de disolución. En una forma de realización, se utilizan agua y disolventes orgánicos en la etapa (d). En ciertas formas de realización se ha demostrado conveniente eliminar una porción del disolvente con el fin, por ejemplo, de secar o concentrar más la mezcla o solución que contiene el anhídrido oxidiftálico. Ciertos disolventes proporcionan la destilación azeotrópica del agua presente en la mezcla. Entre los ejemplos de disolventes que forman azeótropos con el agua se incluyen, aunque sin limitarse a los mismos, tolueno y orto-diclorobenceno. En una forma de realización, el disolvente se destila a partir de la quinta mezcla a presión superatmosférica con el fin de eliminar el agua. En otra forma de realización, el disolvente se destila de la solución homogénea del anhídrido oxidiftálico formado en la etapa (e). El ODPA tiene que estar en la solución para un filtrado eficaz. En general, la eliminación del disolvente por destilación se puede llevar a cabo en cualquier momento del proceso y se puede realizar a presión atmosférica, a presión subatmosférica o a presión superatmosférica.

Tal como se ha indicado, la primera mezcla comprende, por lo menos, un contaminante de sal inorgánica. El origen de la sal inorgánica no se limita a una fuente particular. La, por lo menos una, sal inorgánica puede estar presente como subproducto de la reacción utilizada para formar el anhídrido oxidiftálico, o la sal inorgánica puede estar presente como un contaminante de otra fuente, por ejemplo, la contaminación accidental de un anhídrido oxidiftálico



por cloruro de potasio durante la manipulación. Típicamente, sin embargo, la sal inorgánica es el subproducto de la reacción utilizada para preparar el propio anhídrido oxidiftálico. Por ejemplo, el cloruro de potasio formado como subproducto en la reacción de carbonato de potasio con anhídrido 4-cloroftálico en orto-diclorobenceno a temperatura elevada (por ejemplo, 180°C) en presencia de un catalizador orgánico, tal como cloruro de hexaetilguanidinio, siendo el producto de esta reacción una primera mezcla que comprende el disolvente orto-diclorobenceno, anhídrido oxidiftálico sólido, cloruro de potasio sólido y el catalizador cloruro de hexaetilguanidinio. Típicamente, la, por lo menos una, sal inorgánica es un haluro de metal alcalino, un haluro de metal alcalinotérreo o una mezcla de los mismos. Con respecto a los haluros de metales alcalinos y haluros de metales alcalinotérreos, el término “mezclas de los mismos” incluye mezclas de dos o más haluros de metales alcalinos, mezclas de dos o más haluros de metales alcalinotérreos y mezclas de, por lo menos, un haluro de metal alcalino con, por lo menos, un haluro de metal alcalinotérreo. Son ejemplos de haluros de metales alcalinos el cloruro de sodio, el cloruro de potasio, el bromuro de potasio, el fluoruro de potasio, el bromuro de litio, el cloruro de cesio y el fluoruro de litio. Son ejemplos de haluros de metales alcalinotérreos el cloruro de magnesio, el cloruro de calcio, el bromuro de calcio y el cloruro de bario. En una forma de realización, la sal inorgánica presente como contaminante en la primera mezcla es cloruro de potasio.

En una forma de realización de la presente invención, la primera mezcla y la segunda mezcla son sustancialmente anhidras, indicando el término “sustancialmente anhidras” un contenido de agua total menor de aproximadamente 50 partes por millón (ppm). En una forma de realización alternativa de la presente invención, la primera mezcla no es sustancialmente anhidra (es decir, tiene un contenido de agua mayor de 50 ppm, por ejemplo, de 500 ppm).

En la etapa (a), el anhídrido oxidiftálico está presente en la primera mezcla en una cantidad correspondiente a entre el 10 y el 30 por ciento en peso (% en peso) con respecto al peso total de la primera mezcla. En otra forma de realización, el anhídrido oxidiftálico está presente en la primera mezcla en una cantidad correspondiente, por lo menos, al 35 por ciento en peso con respecto al peso total de la primera mezcla. En otra forma de realización, el anhídrido oxidiftálico está presente en la primera mezcla en una cantidad correspondiente, por lo menos, al 50 por ciento en peso con respecto al peso total de la primera mezcla. Típicamente, la primera mezcla es una suspensión en la que una parte del anhídrido oxidiftálico se disuelve en el disolvente y una porción del anhídrido oxidiftálico está presente como fase sólida de la suspensión. Debido a su solubilidad, generalmente baja, los haluros de metales alcalinos y haluros de metales alcalinotérreos se mantienen típicamente como sólidos en la primera mezcla. El experto en la materia apreciará que la palabra “mezcla”, tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una combinación de, por lo menos, dos componentes, por lo menos uno de los cuales es, por lo menos, parcialmente insoluble en el otro, o una “suspensión”. Por consiguiente, la primera mezcla, la segunda mezcla y la tercera mezcla comprenden, por lo menos, un componente que es, por lo menos parcialmente, insoluble. Por ejemplo, en la tercera mezcla, si bien sustancialmente todo el anhídrido oxidiftálico se ha disuelto en el disolvente, por lo menos una porción de la sal inorgánica permanece insoluble y está presente como componente de fase sólida de la mezcla. Típicamente, la sal inorgánica es muy insoluble en la tercera mezcla.

En una forma de realización, una primera mezcla obtenida en la etapa (a) se diluye, por lo menos, con un disolvente en la etapa (b) para obtener una segunda mezcla con un contenido de sólidos del 10 al 30 por ciento en peso con respecto al peso total de la segunda mezcla. En otra forma de realización, el contenido de sólidos es del 10 al 20 por ciento en peso con respecto al peso total de la segunda mezcla. En otra forma de realización, el contenido de sólidos es del 10 al 15 por ciento en peso con respecto al peso total de la segunda mezcla. En una forma de realización, el disolvente utilizado en la dilución de la primera mezcla es orto-diclorobenceno. En una forma de realización, el disolvente utilizado es, por lo menos, un disolvente seleccionado entre el grupo que comprende clorobenceno, para-diclorobenceno, 2,4-diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno, difenil sulfona, fenetol, anisol, veratrol, tolueno, xileno, mesitileno y mezclas de los mismos. En otra forma de realización, el disolvente utilizado comprende orto-diclorobenceno y, por lo menos, otro disolvente aromático.

Más particularmente, la dilución de la primera mezcla para formar la segunda mezcla de la etapa (b) se realiza utilizando disolvente reciclado obtenido de, por lo menos, un lote anterior de la segunda mezcla u otra mezcla del proceso de purificación.

En una forma de realización, sustancialmente la totalidad del anhídrido oxidiftálico presente en la segunda mezcla de la etapa (b) no se disuelve en el disolvente. En una forma de realización, por lo menos el 90 por ciento del anhídrido oxidiftálico no se disuelve. En otra forma de realización, por lo menos el 95 por ciento del anhídrido oxidiftálico no se disuelve. En otra forma de realización, por lo menos el 98 por ciento del anhídrido oxidiftálico no se disuelve. Entre los disolventes adecuados se incluyen los descritos en la presente memoria, por ejemplo, orto-diclorobenceno, anisol y clorobenceno. Típicamente, se utiliza un único disolvente en cada una de las etapas (a) a (f). En ciertos casos, el orto-diclorobenceno es un disolvente preferente.

En la etapa (c), la segunda mezcla, que es una suspensión sólido-líquido, se filtra a una temperatura inferior a la temperatura del punto de cristalización del anhídrido oxidiftálico. Como entenderán los expertos en la materia, la temperatura del punto de cristalización es una función de diversos parámetros, incluidos la concentración del anhídrido oxidiftálico disuelto en el disolvente, las propiedades del disolvente, la estructura del anhídrido oxidiftálico y el estado de pureza del anhídrido oxidiftálico (por ejemplo, mezclas de anhídridos oxidiftálicos isoméricos frente a

anhídridos oxidifálticos de un solo isómero). La temperatura del punto de cristalización está comprendida, típicamente, en un intervalo de entre aproximadamente -15°C y aproximadamente 200°C. Típicamente, el dispositivo de filtración es un filtro poroso que se mantiene a una temperatura inferior a la temperatura del punto de cristalización del anhídrido oxidifáltico. La etapa de filtración da lugar a una torta de filtración (también denominada torta húmeda, o simplemente torta), que puede incluir anhídrido oxidifáltico, sal inorgánica e impurezas, tales como monómeros sin reaccionar y catalizador residual. En una forma de realización, el filtrado se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 50°C, en otra forma de realización, entre aproximadamente 15°C y aproximadamente 40°C, y en otra forma de realización, entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 30°C. Más particularmente, el filtrado se lleva a cabo a temperatura ambiente. Típicamente, el filtrado se lleva a cabo a (0 psig) o cerca de (5 a 25 psig) de presión atmosférica en atmósfera inerte, por ejemplo, en atmósfera de nitrógeno. La torta de filtración se lava con disolvente a fin de obtener un licor madre, un licor de lavado y la tercera mezcla, que comprende anhídrido oxidifáltico (ODPA) y sal. La cantidad de disolvente de lavado está comprendida entre 1 y 4 veces la cantidad de ODPA, más particularmente entre 2 y 3 veces la cantidad de ODPA. El disolvente de lavado puede ser disolvente no reciclado y/o licor madre reciclado y/o licor de lavado obtenido a partir de un lote anterior de la segunda mezcla, o disolvente reciclado obtenido a partir de otra mezcla del proceso de purificación. El licor madre y el licor de lavado producidos por la filtración pueden ser dirigidos a recipientes de almacenamiento separados o comunes para su reciclado posterior, tal como se ha descrito anteriormente.

El filtrado de la etapa (c) se puede llevar a cabo utilizando métodos conocidos en la técnica. Entre los ejemplos de unidades de filtración se incluyen unidades de filtración FUNDABAC®, comercializadas por DrM Incorporated (denominadas en la presente memoria unidad de filtración DrM), una unidad de filtración por centrifugación, un filtro prensa, un filtro Nutsche, un filtro de tambor rotativo o un filtro de cinta. En una forma de realización, el filtrado se lleva a cabo mediante un filtro metálico. En una forma de realización, el filtrado se lleva a cabo mediante un filtro cerámico. En una forma de realización, el filtrado se lleva a cabo mediante un filtro metálico sinterizado. En una forma de realización, el filtrado se lleva a cabo mediante una bujía porosa que envuelve un medio de tela, tal como en una unidad de filtración DrM. El tamaño de poro del filtro está comprendido entre 0,1 y 50,0 micrómetros. En diversas formas de realización, el filtro utilizado tiene un tamaño de poro comprendido entre aproximadamente 0,1 micrómetros y aproximadamente 20 micrómetros, más particularmente entre aproximadamente 0,5 micrómetros y aproximadamente 10 micrómetros, y de la forma más particular entre aproximadamente 5 micrómetros y 10 micrómetros.

En la etapa (d), el anhídrido oxidifáltico de la tercera mezcla se hidroliza al correspondiente tetraácido oxidifáltico (ODTA) mediante la adición de (1) un ácido soluble en agua con un pKa menor o igual al pKa del tetraácido oxidifáltico y (2) agua a la tercera mezcla para formar una cuarta mezcla y calentando la cuarta mezcla para obtener el ODTA. En una forma de realización, el agua de la etapa (d) es agua reciclada de un componente seleccionado entre el grupo que comprende licor madre, licor de lavado y combinaciones de los mismos, de la etapa (d) y obtenida a partir de un lote anterior de quinta mezcla. La temperatura de calentamiento está comprendida entre 80°C y 130°C, particularmente entre 85°C y 120°C, y más particularmente entre 90°C y 110°C, y de la forma más particular entre 95°C y 105°C. En una forma de realización, la cantidad de tetraácido oxidifáltico en la cuarta mezcla de la etapa (d) está comprendida entre el 5 y el 30 por ciento en peso con respecto al peso total de la cuarta mezcla. En una forma de realización, la cantidad de tetraácido oxidifáltico en la cuarta mezcla está comprendida entre el 10 y el 20 por ciento en peso con respecto al peso total de la cuarta mezcla. El tiempo de la hidrólisis está comprendido entre 1 y 10 horas, más particularmente entre 2 y 8 horas, y más particularmente entre 2 y 4 horas. El disolvente orgánico residual atrapado en la tercera mezcla procedente de la etapa (c) puede ser eliminado por destilación durante la etapa (d) mientras se repone el agua perdida para mantener un porcentaje constante de sólidos en el recipiente de reacción de hidrólisis. Generalmente, el ácido de la etapa (d) tiene un pKa menor de 5, más particularmente menor de 4,5 y de la forma más particular menor de 2,5. Entre los ejemplos de ácidos se incluyen ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido bórico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido metanosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido tricloroacético y similares. En una forma de realización, el ácido de la etapa (d) es ácido fosfórico. El ácido se utiliza en una cantidad comprendida aproximadamente entre 0,2 y 20 equivalentes molares, y más particularmente de un equivalente molar con respecto al ODPA. La hidrólisis seguida de enfriamiento a temperaturas de entre -5°C y 75°C produce la cuarta mezcla, que comprende el ODTA como suspensión sólido-líquido. La cuarta mezcla puede decantarse opcionalmente antes de la filtración, tras lo cual la mezcla sólido-líquido restante se vuelve a diluir con agua. El filtrado proporciona un licor madre y un componente sólido que se lava con agua para proporcionar licor de lavado y la quinta mezcla en forma de torta húmeda que comprende tetraácido oxidifáltico y agua. En una forma de realización, el filtrado de la etapa (d) se lleva a cabo mediante una unidad de filtración DrM, una unidad de filtración por centrifugación, un filtro prensa, un filtro Nutsche, un filtro de tambor rotativo o un filtro de cinta. El licor madre y licor de lavado acuosos obtenidos en la filtración se pueden dirigir a recipientes de almacenamiento para su reciclaje. En una forma de realización, el licor de lavado acuoso de la etapa (d) se recicla una o más veces. En una forma de realización, el licor de lavado acuoso de la etapa (d) se recicla de una a 20.000 veces. La relación de agua de lavado con respecto a ODTA está comprendida entre 5:1 y 15:1 en peso, más particularmente entre 8:1 y 12:1, y de la forma más particular es 10:1. Ventajosamente, la quinta mezcla tiene un nivel sustancialmente menor de impureza de sal inorgánica.

En la etapa (e), la quinta mezcla, que comprende tetraácido oxidifáltico, se calienta a una temperatura y una presión

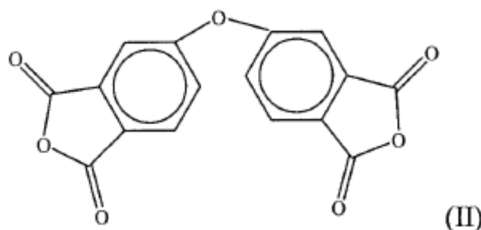
suficientes para volver a convertir el tetraácido oxidiftálico en anhídrido oxidiftálico. La etapa (e) se puede realizar, opcionalmente, sin adición de ningún disolvente, en estado fundido o en estado sólido, pero habitualmente esta etapa incluye un disolvente orgánico, seleccionado entre los descritos anteriormente, en particular el orto-diclorobenceno, debido a sus propiedades azeotrópicas con el agua formada durante la condensación. El azeótropo oDCB/agua se elimina para formar una sexta mezcla, que comprende anhídrido oxidiftálico anhidro. Esta mezcla se puede filtrar adicionalmente en la etapa (f), mientras está en solución, para obtener un anhídrido oxidiftálico sustancialmente puro y anhidro.

En la etapa (f), la sexta mezcla se filtra para obtener anhídrido oxidiftálico sustancialmente puro. El filtrado se lleva a cabo por los métodos descritos anteriormente. En una forma de realización, el filtrado de la etapa (f) se lleva a cabo mediante una unidad de filtración, caracterizada por un tamaño de poro del filtro comprendido entre 0,5 y 10 micrómetros. En una forma de realización, el filtrado de la etapa (f) se lleva a cabo mediante una unidad de filtración, caracterizada por un tamaño de poro del filtro comprendido entre 0,5 y 2 micrómetros. En una forma de realización, el anhídrido oxidiftálico sustancialmente puro obtenido en la etapa (f) tiene impurezas insolubles en una cantidad de más de 0 y menos de 150 ppm con respecto al anhídrido oxidiftálico. Después de la etapa de filtración, el anhídrido oxidiftálico se enfría para obtener anhídrido oxidiftálico cristalino sustancialmente puro. Típicamente, la cristalización se lleva a cabo mediante técnicas convencionales, bien conocidas en la técnica, a una temperatura correspondiente a la temperatura del punto de cristalización o una temperatura más baja. Por consiguiente, la cristalización del anhídrido oxidiftálico a partir de la solución homogénea se lleva a cabo típicamente a una temperatura comprendida entre aproximadamente -15°C y aproximadamente 200°C. En una forma de realización, la cristalización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente -10°C y aproximadamente 120°C. En una forma de realización alternativa, la cristalización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 80°C. Típicamente, la cristalización se lleva a cabo en un recipiente equipado con un agitador. Cuando la etapa de cristalización se lleva a cabo con agitación, el producto de la etapa de cristalización es una suspensión del anhídrido oxidiftálico cristalizado en el disolvente. Típicamente, el oxidiftálico cristalizado tiene una pureza significativamente mayor que el anhídrido oxidiftálico obtenido inicialmente en la etapa (a).

En una forma de realización, el anhídrido oxidiftálico purificado contiene menos de aproximadamente 100 ppm, en otra forma de realización menos de aproximadamente 50 ppm, en otra forma de realización menos de aproximadamente 30 ppm, y en otra forma de realización menos de aproximadamente 10 ppm de iones de metales alcalinos, iones de metales alcalinotérreos o mezclas de los mismos. En otra forma de realización, el producto del método de purificación es una suspensión purificada de anhídrido oxidiftálico en, por lo menos, un disolvente, conteniendo dicha suspensión menos de aproximadamente 100 ppm, en otra forma de realización menos de aproximadamente 50 ppm, en otra forma de realización menos de aproximadamente 30 ppm, y en otra forma de realización menos de aproximadamente 10 ppm de iones de metales alcalinos, iones de metales alcalinotérreos o mezclas de los mismos. En una forma de realización, el anhídrido 4,4'-oxidiftálico purificado contiene material insoluble en una cantidad mayor de 0 y menor de 150 ppm, con respecto al anhídrido 4,4'-oxidiftálico. En otra forma de realización, el anhídrido oxidiftálico sustancialmente puro contiene menos de 30 ppm de potasio, menos de 4.000 ppm de anhídrido cloroftálico y menos de 30 ppm de catalizador, con respecto al peso total del anhídrido oxidiftálico en la sexta mezcla.

También se da a conocer un anhídrido oxidiftálico purificado por el procedimiento descrito anteriormente, en el que la sexta mezcla de la etapa (f) comprende menos de 50 ppm de ión metálico alcalino, menos de 1.000 ppm de anhídrido cloroftálico y menos de 30 ppm de catalizador, con respecto al peso total del anhídrido oxidiftálico en la sexta mezcla; y el, por lo menos uno, disolvente de la etapa (b) es licor madre y licor de lavado reciclados de la etapa (c) y obtenidos en un lote anterior de primera mezcla.

También se da a conocer un procedimiento para purificar anhídrido 4,4'-oxidiftálico de estructura (II), comprendiendo dicho procedimiento las etapas (a) a (f):



(a) obtener una primera mezcla, que comprende anhídrido 4,4'-oxidiftálico, orto-diclorobenceno, por lo menos un catalizador, incluido cloruro de hexaetilguanidinio, y cloruro de potasio, estando presente el anhídrido 4,4'-oxidiftálico en la primera mezcla en una cantidad comprendida entre el 10 y el 30 por ciento en peso con respecto al peso total de la primera mezcla;

(b) diluir la primera mezcla con orto-diclorobenceno a fin de obtener una segunda mezcla que tiene un contenido de sólidos del 10 al 30 por ciento con respecto al peso total de la segunda mezcla;

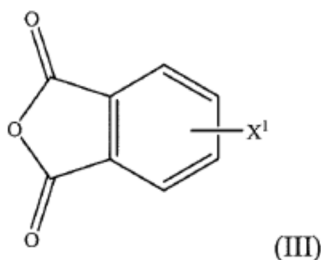
5 (c) filtrar la segunda mezcla a una temperatura de entre 5°C y 150°C y lavar los sólidos con orto-diclorobenceno para obtener un licor madre, un licor de lavado y una tercera mezcla de anhídrido 4,4'-oxidiftálico y cloruro de potasio;

10 (d) hidrolizar mediante la adición de ácido fosfórico y agua a la tercera mezcla para formar una cuarta mezcla y calentar dicha cuarta mezcla, y a continuación enfriar la cuarta mezcla, en el que una porción del líquido de la cuarta mezcla se decanta, se vuelve a diluir con agua, se filtra y se lava con agua a fin de obtener licor de lavado y una quinta mezcla de tetraácido 4,4'-oxidiftálico y agua;

15 (e) cerrar el anillo del tetraácido 4,4'-oxidiftálico por calentamiento de la quinta mezcla a una temperatura y presión suficientes para convertir el tetraácido 4,4'-oxidiftálico en el anhídrido 4,4'-oxidiftálico, obtener una sexta mezcla; y

(f) filtrar la sexta mezcla para obtener anhídrido 4,4'-oxidiftálico sustancialmente puro.

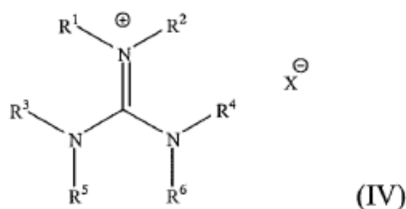
20 También se da a conocer un procedimiento de preparación de un anhídrido oxidiftálico purificado, que comprende poner en contacto en una mezcla de reacción, por lo menos, un anhídrido ftálico sustituido de fórmula (III)

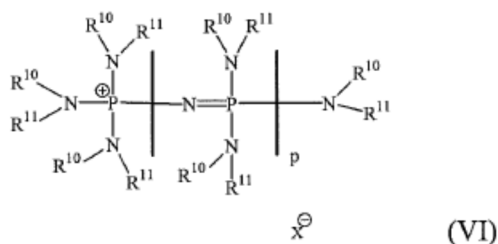
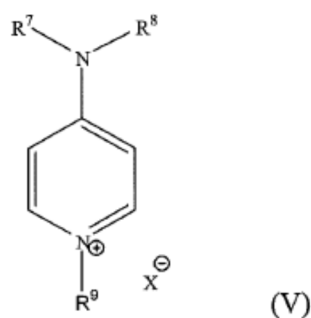


25 donde X<sup>1</sup> se selecciona entre el grupo que comprende grupos fluoro, cloro, bromo, yodo y nitro, por lo menos, un disolvente aprótico, por lo menos, un catalizador y por lo menos un carbonato inorgánico, para obtener una mezcla de productos que comprende un producto anhídrido oxidiftálico de fórmula (I) en una cantidad correspondiente, por lo menos, al 25 por ciento en peso del peso total de la mezcla de productos.

30 Entre los ejemplos de anhídridos ftálicos sustituidos se incluyen anhídrido 3-cloroftálico, anhídrido 4-cloroftálico, anhídrido 3-fluoroftálico, anhídrido 4-fluoroftálico, anhídrido 4-nitroftálico, anhídrido 3-nitroftálico y mezclas de los mismos.

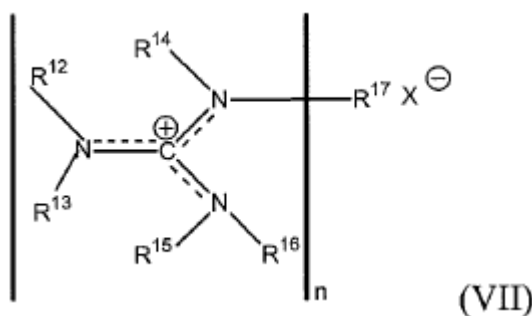
35 En la técnica se conocen ejemplos de catalizadores; se hace referencia, por ejemplo, a la patente de US n° 5.081.298. Entre los catalizadores típicos se incluyen haluros de hexaalquilguanidinio, haluros de piridinio, sales de fosfonio, sales de fosfacenio y similares. La fórmula (IV) ilustra haluros de hexaalquilguanidinio representativos; mientras que la fórmula (V) ilustra haluros de piridinio representativos; y la fórmula (VI) ilustra catalizadores de fosfacenio representativos.





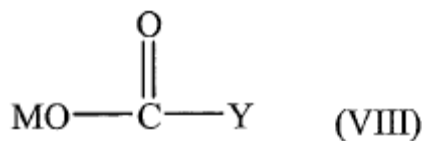
En las estructuras (IV), (V) y (VI),  $R^1$ - $R^{11}$  representan, independientemente, un radical alifático  $C_1$ - $C_{20}$ , un radical aromático  $C_3$ - $C_{40}$  o un radical cicloalifático  $C_3$ - $C_{20}$ ; y  $X^-$  es un anión inorgánico monovalente, un anión orgánico monovalente, un anión inorgánico polivalente, un anión orgánico polivalente o una mezcla de los mismos. Con respecto a la estructura VI, "p" es un número entero de cero a 10. En las estructuras (IV), (V) y (VI), dos o más de los grupos representados por  $R^1$ - $R^{11}$ , cuando están presentes en la misma estructura, pueden estar unidos entre sí y formar una estructura cíclica que comprende, por lo menos, un átomo de nitrógeno. Entre los ejemplos de catalizadores de estructura general (IV) se incluyen mesilato de hexaetilguanidinio, cloruro de hexaetilguanidinio, bromuro de hexaetilguanidinio y combinaciones de los mismos. Entre los ejemplos de catalizadores de estructura general (V) se incluyen cloruro de 1-neopentil-4-(N,N-dibutilamino)piridinio, cloruro de 1-neopentil-4-piperidin-1-ilpiridinio, mesilato de 1-neopentil-4-piperidin-1-ilpiridinio, cloruro de 1-3-metilheptil-4-(4-metil)-piperidin-1-ilpiridinio y combinaciones de los mismos. Entre los ejemplos de catalizadores de estructura general (VI) se incluyen cloruro de octametilfosfacenio ( $p = 0$ ), bromuro de octametilfosfacenio ( $p = 0$ ), cloruro de dodecametilfosfacenio ( $p = 1$ ), mesilato de dodecametilfosfacenio ( $p = 1$ ) y mezclas de los mismos. Típicamente, la cantidad de catalizador de transferencia de fase se utiliza en una cantidad correspondiente a entre aproximadamente el 0,1 por ciento en moles y aproximadamente el 10 por ciento en moles, con respecto al número total de moles utilizados de anhídrido ftálico sustituido.

En una forma de realización, el catalizador es una sal de guanidinio de estructura (VII)



en la que cada uno de entre  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  y  $R^{17}$  es independientemente un radical alifático  $C_1$ - $C_{20}$ , un radical aromático  $C_3$ - $C_{40}$  o un radical cicloalifático  $C_3$ - $C_{20}$ . Además, por lo menos dos o más de entre  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  y  $R^{17}$  pueden formar juntos un radical cicloalifático o un radical aromático que comprende, por lo menos, un átomo de nitrógeno. La especie aniónica,  $X^-$ , representa uno o más aniones inorgánicos monovalentes, aniones orgánicos monovalentes, aniones inorgánicos polivalentes, aniones orgánicos polivalentes y mezclas de los mismos. "n" es 1 o 2. Entre los ejemplos de catalizadores de estructura (VII) se incluyen sal de bisguanidinio, en la que  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  y  $R^{16}$  son grupos metilo,  $R^{17}$  es un radical 1,3-propanodiilo (es decir,  $-CH_2CH_2CH_2-$ ), "n" es 2 y  $X^-$  representa dos aniones cloruro.

En una forma de realización, la sal de carbonato inorgánica tiene una estructura (VIII)



en la que M es un ion metálico seleccionado entre el grupo que comprende iones de metales alcalinos, iones de metales alcalinotérreos y mezclas de los mismos, e Y es OM u OH. En una forma de realización, el ion metálico M es litio, sodio, potasio o una mezcla de los mismos. Entre los ejemplos de carbonatos inorgánicos se incluyen carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de sodio y potasio, carbonato de litio, carbonato de potasio y litio, carbonato de sodio y litio, bicarbonato de potasio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de litio o mezclas de los mismos.

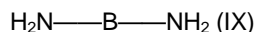
Típicamente, el carbonato inorgánico y el anhídrido ftálico sustituido (III) se utilizan en cantidades correspondientes a una relación de carbonato inorgánico con respecto a anhídrido ftálico sustituido comprendida entre aproximadamente 1,0 moles y aproximadamente 1,5 moles de carbonato inorgánico con respecto a aproximadamente 1 mol de anhídrido ftálico sustituido.

La reacción, a veces denominada "contacto" en la presente memoria, del anhídrido ftálico sustituido (III) en un disolvente aprótico, por lo menos un carbonato inorgánico y el catalizador, se lleva a cabo típicamente mediante el calentamiento de los reactivos y el disolvente en un reactor agitado. En una forma de realización, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura comprendida entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 250°C. El reactor puede estar equipado con un medio para eliminar el disolvente por destilación, tal como un cabezal de destilación, un condensador y un receptor. El disolvente se puede destilar de la mezcla de reacción durante la reacción o tras su completación como medio para eliminar el agua accidental o agua producida durante la reacción. La reacción da lugar a una mezcla de productos que comprende el producto de anhídrido oxidiftálico y el disolvente junto con un subproducto de reacción de tipo sal inorgánica. La identidad del subproducto salino se determina a partir del carbonato inorgánico utilizado, así como de la naturaleza del grupo saliente sustituyente en el anhídrido ftálico sustituido (X<sup>1</sup> en la estructura (III)). Por ejemplo, si el anhídrido ftálico sustituido es anhídrido 4-nitroftálico y el carbonato inorgánico es carbonato de sodio, el subproducto salino es nitrito de sodio. En otro ejemplo, si el anhídrido ftálico sustituido es anhídrido 4-cloroftálico y el carbonato inorgánico es carbonato de potasio, el subproducto salino es cloruro de potasio. Habitualmente, el producto de anhídrido oxidiftálico está presente en la mezcla de productos en una cantidad correspondiente, por lo menos, al 25 por ciento en peso con respecto al peso total de la mezcla de productos. Por otra parte, la mezcla de productos comprende típicamente menos de aproximadamente 100 ppm de agua. A continuación, el anhídrido oxidiftálico se purifica por dilución de la mezcla de productos con, por lo menos, un disolvente, a fin de obtener una segunda mezcla, en la que el anhídrido oxidiftálico está presente en una cantidad que corresponde a menos del 25 por ciento en peso con respecto al peso total de la segunda mezcla. A continuación, la mezcla de reacción se calienta o se diluye adicionalmente para disolver sustancialmente todo el anhídrido oxidiftálico presente en la segunda mezcla, con lo que se obtiene una tercera mezcla que comprende menos de 25 ppm de agua, y en la que el anhídrido oxidiftálico está presente en una cantidad que corresponde a menos del 25 por ciento en peso con respecto al peso total de la tercera mezcla. A continuación, la tercera mezcla se filtra para eliminar el subproducto de sal inorgánica. Esta filtración se lleva a cabo a una temperatura superior a la temperatura del punto de cristalización del anhídrido oxidiftálico y proporciona, además de una torta de filtración que comprende el subproducto de sal inorgánica, un filtrado. En una forma de realización, la filtración se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 180°C. Inicialmente, el filtrado es una solución homogénea que comprende el producto de anhídrido oxidiftálico y el disolvente. En una forma de realización, el anhídrido oxidiftálico se cristaliza a partir de la solución homogénea para obtener un anhídrido oxidiftálico purificado que contiene menos de 100 ppm de iones de metales alcalinos, iones de metales alcalinotérreos o mezclas de los mismos.

También se da a conocer un procedimiento para preparar una polieterimida derivada de un anhídrido oxidiftálico purificado mediante el procedimiento de purificación de la presente invención. El procedimiento comprende combinar, por lo menos, un disolvente, por lo menos un anhídrido oxidiftálico purificado por el procedimiento de purificación de la presente invención y, por lo menos, un compuesto diamino aromático, para formar una mezcla de polimerización en condiciones conocidas en la técnica y adecuadas para la polimerización por condensación de un anhídrido oxidiftálico con, por lo menos, una diamina aromática. Típicamente, dichas condiciones comprenden calentar una solución de cantidades molares aproximadamente iguales del anhídrido oxidiftálico y la diamina aromática en presencia de un catalizador de imidación opcional, tal como fenilfosfinato de sodio (SPP, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PO<sub>2</sub>Na). Generalmente, la reacción de polimerización se lleva a cabo en condiciones tales que el disolvente se encuentra en reflujo continuo. Se puede utilizar una trampa, tal como una trampa de Dean-Stark o un sistema de decantación adecuado, para separar el agua formada durante la polimerización por condensación. En general, la reacción de polimerización es más eficiente y se obtiene un producto de polieterimida de mayor peso molecular cuando se elimina tanta agua de la mezcla de reacción como sea posible.

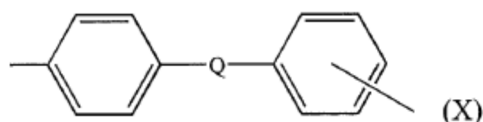
En una forma de realización, la, por lo menos una, diamina aromática está representada por la fórmula (IX)

## ES 2 597 460 T3

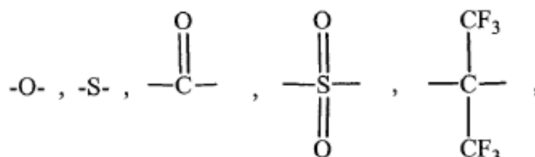


5 en la que B es un radical orgánico divalente C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>. En una forma de realización, B es un radical aromático divalente monocíclico, por ejemplo, para-fenileno. En una forma de realización alternativa, B es un radical aromático divalente policíclico, por ejemplo, 4,4'-bifenileno o 1,4-naftaleno.

En una forma de realización, B es un radical aromático divalente C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> de fórmula (X)



10 en el que el isómero de posición sin asignar alrededor del anillo aromático es meta o para con respecto a Q, y Q es un grupo enlazante seleccionado entre



15 un enlace covalente, un grupo alquileno de fórmula C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub> o un grupo alquilideno de fórmula C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>; donde "y" es un número entero de 1 a 5, inclusive. En una forma de realización, Q es un radical aromático divalente, tal como bis-fenol A. En algunas formas de realización particulares, "y" toma el valor de uno o dos. Entre los ejemplos de grupos enlazantes Q de tipo alquileno y alquilideno se incluyen, aunque sin limitarse a los mismos, metileno, etileno, etilideno, propileno e isopropilideno. En otras formas de realización particulares, el isómero de posición sin asignar alrededor del anillo aromático de fórmula (X) es para con respecto a Q.

25 En diversas formas de realización, los dos grupos amino presentes en las diaminas aromáticas (IX) están separados, por lo menos, por dos, y a veces por lo menos tres, átomos de carbono del anillo. Cuando el grupo o grupos amino están situados en diferentes anillos aromáticos de un resto aromático policíclico, a menudo están separados del grupo enlazante entre dos anillos aromáticos cualesquiera, por lo menos, por dos, y a veces por lo menos tres, átomos de carbono de anillo.

30 Entre los ejemplos de diaminas aromáticas de fórmula (IX) se incluyen 2-metil-1,3-diaminobenceno; 4-metil-1,3-diaminobenceno; 2,4,6-trimetil-1,3-diaminobenceno; 2,5-dimetil-1,4-diaminobenceno; 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diaminobenceno; 1,2-bis(4-aminoanilino)ciclobuteno-3,4-diona, bis(4-aminofenil)-2,2-propano; bis(2-cloro-4-amino-3,5-dietilfenil)metano, 4,4'-diaminodifenilo, 3,4'-diaminodifenilo, 3,3'-diaminodifenilo, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo, 2,2',6,6'-tetrametil-4,4'-diaminobifenilo; 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminobifenilo; 4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-diaminodifenilmetano, 3,4'-diaminodifenilmetano, 1,3-bis(3-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(4-aminofenoxi)benceno, bis(4-(4-aminofenoxi)fenil)sulfona, bis(4-(3-aminofenoxi)fenil)sulfona, 4-(4-aminofenoxi)fenil(4-(3-aminofenoxi)fenil)sulfona, 4,4'-bis(3-aminofenoxi)bifenilo, 4,4'-bis(4-aminofenoxi)bifenilo, 4-(3-aminofenoxi)-4'-(4-aminofenoxi)bifenilo, 2,2'-bis(4-(4-aminofenoxi)fenil)propano, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]hexafluoropropano, 4,4'-bis(aminofenil)hexafluoropropano, 4,4'-diaminodifeniléter, 3,4'-diaminodifeniléter, 3,3'-diaminodifeniléter, 4,4'-diaminodifenilsulfuro, 3,4'-diaminodifenilsulfuro, 3,3'-diaminodifenilsulfuro, 3,3'-diaminodifenilsulfona, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 3,4'-diaminodifenilsulfona, 4,4'-(9-fluorenilideno)dianilina; 4,4'-diaminodifenilcetona, 3,4'-diaminodifenilcetona, 3,3'-diaminodifenilcetona, 2,6-diaminotolueno y 2,4-diaminotolueno.

45 En una forma de realización, también se pueden utilizar dos o más diaminas aromáticas. Por ejemplo, también se pueden utilizar las diaminas ETHACURE, disponible a través de Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, tal como ETHACURE 100, que es una combinación en una relación de 80:20 en peso de 2,6-dietil-4-metil-1,3-fenilendiamina y 4,6-dietil-2-metil-1,3-fenilendiamina, respectivamente; y ETHACURE 300, que es una combinación en una relación de 80:20 en peso de 2,6-bis(mercaptometil)-4-metil-1,3-fenilendiamina y 4,6-bis(mercaptometil)-2-metil-1,3-fenilendiamina, respectivamente. También son adecuados para su uso los análogos de alquilo perfluorado o análogos de alquilo de alquilo parcialmente fluorados de las diaminas.

55 También se da a conocer una polieterimida derivada de un anhídrido oxidiftálico purificado por el procedimiento dado a conocer, en el que la sexta mezcla de la etapa (f) comprende menos de 50 ppm de ión metálico alcalino, menos de 1.000 ppm de anhídrido cloroftálico y menos de 30 ppm de catalizador, con respecto al peso total del tetraácido oxidiftálico presente en la sexta mezcla, y el, por lo menos uno, disolvente de la etapa (b) es licor madre y licor de

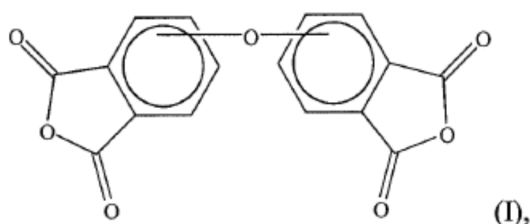
lavado reciclados de la etapa (c) y obtenidos de un lote anterior de primera mezcla. En una forma de realización, la polieterimida se deriva de anhídrido 4,4'-oxidiftálico purificado por el procedimiento dado a conocer.

5 El procedimiento de purificación descrito, además de proporcionar niveles de impurezas aceptables, reduce el consumo de agua, por lo menos, en aproximadamente el 35%, y reduce el uso de disolvente orgánico en un factor de 13 sin sacrificar el rendimiento global ni la calidad del ODP. En una forma de realización, el consumo de agua se puede disminuir en una cantidad comprendido entre por lo menos el 35% y aproximadamente el 80%.

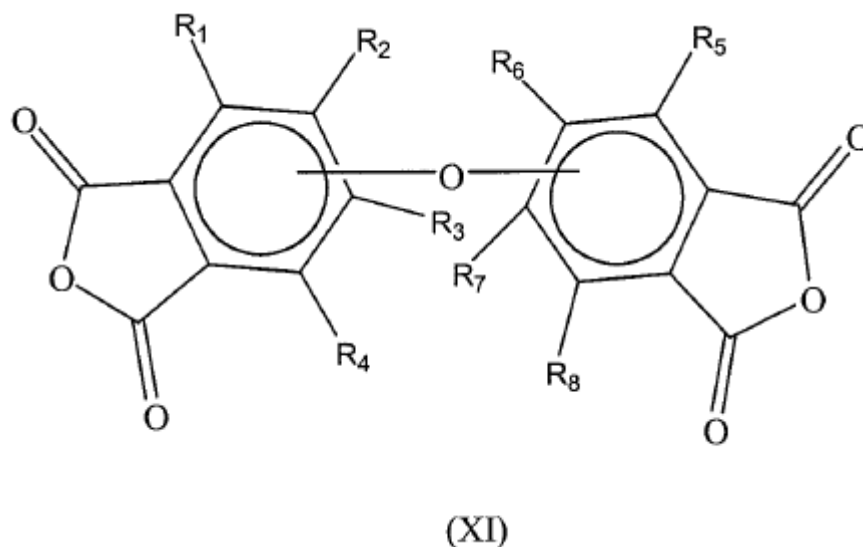
10 Ventajosamente, el presente procedimiento proporciona ventajas no disponibles anteriormente. Por ejemplo, el procedimiento ahora proporciona un único proceso que produce anhídridos oxidiftálicos de alta calidad en condiciones que contienen materiales con propiedades de solubilidad dispares. Además, puesto que el procedimiento se puede realizar con disolventes reutilizados/reciclados y producir productos de alta calidad, ahora es posible purificar los anhídridos oxidiftálicos de una forma económica y más eficiente, ya que la cantidad de disolvente requerida para purificar el anhídrido oxidiftálico se reduce sustancialmente.

15

Aunque el procedimiento comprende la purificación de un anhídrido oxidiftálico de estructura (I):



20 el procedimiento se puede utilizar para la purificación de otros bisanhídridos, por ejemplo, el bisanhídrido de fórmula (XI),



25 en la que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  se pueden seleccionar, cada uno individualmente, entre los siguientes sustituyentes:

hidrógeno;

30 radical halógeno, por ejemplo, F, Cl, Br, I y similares;

radicales alquilo, por ejemplo, metilo, etilo; hexilo, clorometilo y similares;

radicales cicloalifáticos, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y similares;

35

radicales aromáticos, por ejemplo, fenilo, bencilo, 4-metil-fenilo, xililo, 3-bromofenilo y similares;

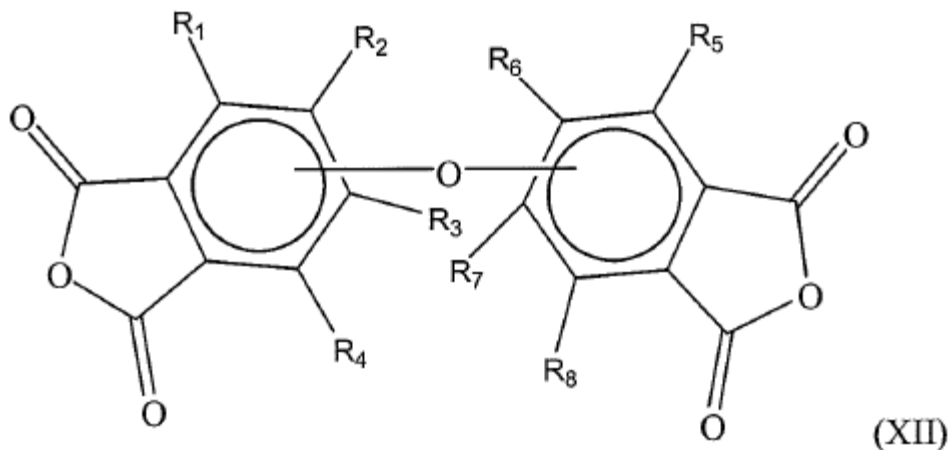
-CN, -NO<sub>2</sub>, -SH, -OH, éteres, -COR, aldehídos, cetonas, ésteres y similares; donde, cuando R es H, hay por lo menos otro grupo R que no es H. En una forma de realización,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  forman una mitad del enlace éter arilo



-O-, y  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  forman la otra mitad del enlace éter arilo -O-.

Como tal, en otra forma de realización, el procedimiento comprende la purificación de un dianhídrido de fórmula (XII),

5



del siguiente modo:

- 10 (a) obtener una primera mezcla que comprende, por lo menos, un dianhídrido, por lo menos, un disolvente, por lo menos, un catalizador y, por lo menos, una sal inorgánica seleccionada entre el grupo que comprende sales de haluros de metales alcalinos, sales de haluros de metales alcalinotérreos y mezclas de las mismas, estando presente el dianhídrido en la primera mezcla en una cantidad comprendida entre el 10 y el 30 por ciento en peso con respecto al peso total de la primera mezcla;
- 15 (b) diluir la primera mezcla, por lo menos, con un disolvente, a fin de obtener una segunda mezcla que tiene un contenido de sólidos del 10 al 30 por ciento con respecto al peso total de la segunda mezcla;
- 20 (c) filtrar la segunda mezcla a una temperatura inferior a la temperatura del punto de cristalización del dianhídrido y lavar el sólido con disolvente para obtener un licor madre, un licor de lavado y una tercera mezcla del dianhídrido y sales;
- 25 (d) hidrolizar mediante la adición de (1) un ácido soluble en agua con un  $pK_a$  menor o igual al  $pK_a$  del tetraácido y (2) agua a la tercera mezcla para formar una cuarta mezcla y calentar dicha cuarta mezcla; enfriar la cuarta mezcla para obtener una mezcla sólido-líquido; opcionalmente, decantar una porción del líquido, donde la mezcla sólido-líquido restante se vuelve a diluir con agua; y a continuación se filtra para obtener un licor madre y un componente sólido; y el componente sólido se lava con agua para obtener licor de lavado y una quinta mezcla de tetraácido y agua; y
- 30 (e) cerrar el anillo del tetraácido por calentamiento de la quinta mezcla a una temperatura y presión suficientes para convertir el tetraácido en el dianhídrido, obtener una sexta mezcla; y
- (f) filtrar la sexta mezcla para obtener un dianhídrido sustancialmente puro.

35 Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran adicionalmente la forma de realización del presente procedimiento.

### Ejemplos

40 Los siguientes ejemplos se exponen para proporcionar a los expertos en la materia una descripción detallada de cómo se evalúan los procedimientos reivindicados en la presente memoria y no pretenden limitar el alcance de lo que los presentes inventores consideran su invención. A menos que se indique lo contrario, las partes se refieren a partes en peso y la temperatura se expresa en grados Celsius ( $^{\circ}C$ ).

#### Ejemplo 1.

45 Preparación de anhídrido 4,4'-oxidiftálico (4,4'-ODPA u ODPA). La síntesis de 4,4'-ODPA a partir de anhídrido 4-cloroftálico,  $K_2CO_3$  y catalizadores, tales como HEGCl, produce diversos subproductos que deben ser eliminados antes de que el monómero de 4,4'-ODPA se pueda utilizar en una polimerización. Tras la dilución de la mezcla de reacción con oDCB, la subsiguiente etapa de filtración se llevó a cabo para simular una unidad de filtración DrM, que requirió grandes cantidades de disolvente para diluir la alimentación hacia la unidad de filtro y para el prellenado de

50

la misma. Para minimizar la utilización de oDCB, el filtrado procedente de la primera filtración, denominado licor madre (ML), o el filtrado procedente de la etapa de lavado, denominado licor de lavado (WL), o la combinación de ambos, se recicló para la dilución de los lotes subsiguientes de la mezcla de reacción de 4,4'-ODPA. El sólido filtrado se denomina torta húmeda (WC). Este ejemplo describe la efectividad del reciclado de la combinación del ML y el WL con el objetivo de reducir el consumo de disolvente.

Se utilizó orto-diclorobenceno (oDCB) de grado reactivo tal como se recibió de Fisher Scientific. El material utilizado en la caja de guantes de laboratorio se había almacenado sobre tamices moleculares 4A y se había comprobado que los niveles de agua fueran menores de 10 ppm por valoración de KF (que se describe a continuación). Se obtuvo 4-CIPA sólido y se purificó adicionalmente por destilación. Se utilizó HEGCl en solución saturada de cloruro sódico. Se obtuvo  $K_2CO_3$ , se secó a 220°C en un Kugelrohr durante una noche y a continuación se introdujo en la caja de guantes. Se utilizó un tamaño de partículas extrafino, idéntico al material utilizado en una escala mayor de 100 galones estadounidenses (379 litros). Se utilizó el  $H_3PO_4$  al 85% tal como se recibió de Fisher Scientific.

Se aplicó una valoración de Karl-Fischer (KF) para medir el contenido de agua en el 4,4'-ODPA preparado anteriormente. Se obtuvo una muestra de aproximadamente 5 mililitros de disolvente (normalmente a partir de un destilado de oDCB) asegurándose de que la muestra estuviera seca. Una jeringa hermética a gases de plástico de 1 mililitro se enjuagó por lo menos 3 veces con el disolvente a evaluar, desechándose cada enjuague. La jeringa se llenó cuidadosamente con el disolvente y a continuación se inyectó en el valorador de KF. El analizador llevó a cabo la valoración de forma automática y los resultados se registraron en ppm de agua.

Se utilizó el siguiente procedimiento de laboratorio para la reacción de 4,4'-ODPA. Todos los instrumentos de vidrio se secaron a fondo en un horno a 120°C antes de su uso. La solución de HEGCl en solución saturada de cloruro sódico, 5,2 mililitros, (1,86 gramos de HEGCl) y aproximadamente 260 gramos de oDCB se cargaron en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 mililitros equipado con una trampa de Dean-Stark con un condensador, un agitador mecánico y una entrada de nitrógeno. La mezcla se secó azeotrópicamente para eliminar el agua y 120 gramos de disolvente. La sequedad se confirmó por valoración con KF. El aparato de reacción se transfirió a una caja seca en condiciones inertes para transferir 4-CIPA en copos (32,85 gramos; 0,180 moles almacenados en una caja de guantes) y 12,10 gramos de  $K_2CO_3$  (0,088 moles; secado en Kugelrohr; almacenado en caja de guantes). La mezcla se calentó a reflujo (temperatura del baño de aceite 210°C) durante 4 horas en atmósfera de nitrógeno, destilándose 50 gramos de oDCB. La sequedad de la reacción se determinó comprobando que el destilado contenía <10 ppm por valoración de KF. Se prepararon varios lotes de ODPA usando los materiales de partida y las cantidades indicados en la tabla 1. Todos los lotes se combinaron como una mezcla de reacción estándar de 4,4'-ODPA.

Tabla 1. Cargas de reacción de 4,4'-ODPA

Lote	carga de oDCB (gramos)	carga de 4-CIPA (gramos)	carga de $K_2CO_3$ (gramos)	carga de solución de HEGCl en solución saturada de cloruro sódico (mililitros)
Milk0589-44	262,34	32,88	12,12	5,20
Mik0589-43	262,36	32,85	12,11	5,20
Mik0589-42	261,80	32,88	12,04	5,20
Mik0589-41	261,36	32,31	12,13	5,20
Mik0589-39	261,78	32,91	12,04	5,20
Mik0589-38	262,92	32,88	12,04	5,20

Simulación de DrM con reciclaje de licor madre y licor de lavado:

Una porción de 25 gramos de la mezcla de reacción estándar de 4,4'-ODPA se diluyó al 15% de sólidos mediante la adición de 32,74 gramos de oDCB. La solución de 15% de sólidos se filtró en un filtro de Buchner de 41 mm utilizando papel Whatman n.º 4. A continuación, se lavó la WC con 2 equivalentes de oDCB fresco con respecto al peso de 4,4'-ODPA. Se combinaron el licor madre y el licor de lavado. A continuación, el licor madre y el licor de lavado combinados se utilizaron para diluir la siguiente mezcla de reacción, que procedía de la misma solución madre de 4,4'-ODPA. El procedimiento se repitió 8 veces, siempre combinando el ML y el WL. A continuación, las WC se analizaron por HPLC.

El ML y el WL combinados se reciclaron para diluir la mezcla de reacción al 15% en peso de sólidos. La adición repetida del WL (oDCB relativamente limpio) al ML expone a la WC a una fracción más pequeña de las impurezas totales, mientras que el reciclaje únicamente del ML expone a la WC a la cantidad total acumulativa de impurezas.

La dilución de la mezcla de reacción de 4,4'-ODPA al 15% en peso de sólidos utilizando ML y WL reciclados combinados dio lugar a niveles de impurezas relativamente constantes en la WC tras dos ciclos. La concentración inicial de HEGCl fue del 0,43% en peso y se niveló aproximadamente al 0,47% en peso (figura 2). La concentración

inicial de HEGCl fue del 0,17% en peso y se niveló aproximadamente al 0,25% en peso. La concentración inicial de 4-OHPA (anhídrido hidroxiftálico) fue del 0,04% en peso y se niveló aproximadamente al 0,05% en peso. Todos los valores de impurezas se normalizaron a la concentración de especies de ODPA a fin de corregir la diferencia en la sequedad de la WC. La WC producida a partir de la dilución de oDCB fresco comprendía sistemáticamente entre el 0,3% en peso y el 0,5% en peso de HEGCl, y entre el 0,2% en peso y el 0,3% en peso de 4-CIPA, lo que demuestra la efectividad de reciclar el ML y el WL para la dilución. En la figura 3, se representaron los niveles de impurezas del licor madre para una dilución del 15% de sólidos frente al número de ciclos, y el gráfico muestra un aumento gradual hasta el ciclo 6, donde quedan nivelados. El nivel de impurezas en el ML y el WL reciclados combinados es considerablemente más alto que el nivel de impurezas que se encuentra en la WC correspondiente, lo que también demuestra la efectividad del lavado.

Funcionamiento del equipo de filtración DrM:

El DrM es un equipo de filtración para eliminar sólidos de un líquido. El medio de filtración es tela enrollada sobre bujías metálicas. Estas bujías están instaladas en una carcasa metálica de filtración. El número de bujías instaladas determina el cociente área superficial total/capacidad del filtro. Las etapas siguientes ilustran un proceso de filtración típico en un sistema de filtración DrM, correspondiendo los números entre paréntesis a las partes de la figura 1:

1) La suspensión de reacción ODPA (14) que se debe filtrar se suministra al tanque de alimentación de DrM (10) y se diluye con disolvente fresco (16) o reciclado (28, 26).

2) La unidad de filtración DrM (12) se llena (36) con el disolvente fresco, oDCB. A continuación, la suspensión (14) se suministra desde el tanque de alimentación (10) a la unidad de filtración DrM (12) y se recircula (44) al tanque de alimentación (10). Esta etapa asegura que los sólidos se mezclan bien y el filtro está acondicionado.

3) A continuación, la suspensión equilibrada pasa por el filtro (12) y la WC se forma sobre las bujías de la unidad de filtración DrM (12). El licor madre se hace circular (44) nuevamente al tanque de alimentación (10). Esto asegura una captura eficiente en la WC de todos los sólidos presentes en la suspensión.

4) A continuación, el licor madre se transfiere (18) al tanque de licor madre (34) y se utiliza para el prellenado de la unidad de filtración DrM (12) para lotes posteriores. El retenido del DrM se transfiere (44) nuevamente al tanque de alimentación (10) para diluir el siguiente lote.

5) A continuación, la unidad de filtración DrM (12) se llena con el disolvente fresco (36) y la WC se lava con el disolvente fresco. El licor de lavado se dirige (20) al tanque de licor madre (34) y el retenido de DrM se recoge en un tanque de purga (o el tanque de licor de lavado 24 de la figura 1) y se utiliza para llenar el DrM para el lavado posterior.

6) A continuación, la torta se seca y se recoge en tambores.

Los ejemplos siguientes utilizan el reciclaje de disolventes en el sistema de filtración DrM para separar los sólidos de la suspensión. La suspensión suministrada al DrM era una mezcla de 4,4'-ODPA, KCl, 4-CIPA y HEGCl en oDCB. El 4,4'-ODPA y el KCl son insolubles en oDCB, mientras que el 4-CIPA y el HEGCl son solubles en el mismo. La WC aislada estaba compuesta por 4,4'-ODPA y KCl, con 4-CIPA y HEGCl como impurezas. Los niveles de impurezas objetivo para el 4,4'-ODPA en la WC eran: 4-CIPA, menos de 5.000 ppm, y HEGCl, menos de 3.000 ppm cuando se normalizan con 4,4'-ODPA. El objetivo era lograr estos niveles de impurezas con la mínima utilización de oDCB. Un uso elevado de oDCB disminuye el rendimiento de producción. Tal como se muestra a continuación, el uso de oDCB se puede disminuir mediante el reciclaje de las corrientes de ML y WL, tal como se demuestra en los siguientes ejemplos.

La suspensión suministrada al DrM se obtuvo tras la etapa de reacción y tenía la siguiente composición: 4,4'-ODPA: aproximadamente 14 % en peso, KCl: aproximadamente 7 % en peso, HEGCl: aproximadamente 2 % en peso y 4-CIPA: aproximadamente 3 % en peso, cada uno con respecto al peso total de la suspensión, y el resto oDCB. Se utilizó oDCB fresco, tal como está disponible en una escala mayor de 500 galones (1.893 litros).

Se transfirieron 4.500 partes de suspensión al tanque de alimentación de filtración, en el que se diluyó hasta aproximadamente el 10% en peso de sólidos con respecto al peso total de la suspensión con el licor madre del tanque de alimentación de un lote de filtración anterior. El DrM se prellenó con 8.000 partes de licor madre del tanque de ML. A continuación, la suspensión se recirculó a través del DrM y se devolvió al tanque de alimentación. Después de acondicionar el DrM de este modo, se filtraron los sólidos. El ML se envió al tanque de ML y el retenido del DrM se recicló de nuevo al tanque de alimentación. A continuación, el DrM se prellenó con 8.000 partes de oDCB del tanque de purga (oDCB de un lote anterior) y la WC se lavó con 1.400 partes de oDCB fresco. El licor de lavado, 1.900 partes, se llevó al tanque de lavado de ML y el retenido del DrM se llevó al depósito de purga. A continuación, la WC se secó, se recogió y se analizó la presencia de HEGCl y 4-CIPA residuales mediante HPLC.

Se midieron unos niveles de 4-CIPA y HEGCl de 3.500 y 2.400 ppm, respectivamente. El consumo de oDCB fresco

fue de 3 partes por parte de ODPa utilizando corrientes recicladas de ML y WL. Sin reciclar dichas corrientes, la cantidad fue de aproximadamente 38 partes por parte de ODPa. Por consiguiente, el reciclaje de las corrientes redujo el consumo de oDCB en un factor de 13. A gran escala, los niveles de impurezas en el ML y el WL reciclados combinados alcanzaron gradualmente un nivel constante a concentraciones (figura 4) comparables a las de las simulaciones de laboratorio a pequeña escala. Las WC aisladas a gran escala también tenían niveles de impurezas comparables a las simulaciones de laboratorio a pequeña escala. Todas las WC comprendían entre el 0,3% en peso y el 0,5% en peso de HEGCl, y entre el 0,1% en peso y el 0,3% en peso de 4-CIPa (figura 5) con respecto al peso total de la WC, corregido para el disolvente.

La figura 6 muestra que los niveles de impurezas en la WC no se redujeron de manera significativa tras cuatro lavados equivalentes (en masa) de oDCB. El HEGCl se redujo a un mínimo de aproximadamente el 0,5% en peso. El 4-CIPa se redujo a un nivel del 0,25% en peso tras cuatro lavados equivalentes con respecto al peso total de la WC. El 4-OHPa se niveló al 0,1% en peso con respecto al peso total de la WC tras tres lavados equivalentes.

En resumen, el reciclaje del ML y el WL redujo ventajosamente el consumo de oDCB en un factor de 13, y también dio lugar a una reducción del 50% en el tiempo de ciclo.

### Ejemplo 2.

El objetivo de este ejemplo era demostrar que, sin decantación, estaba presente un nivel relativamente mayor de impurezas en el anhídrido 4,4'-oxidiftálico producido que en los ejemplos 4 y 5, en los que se lleva a cabo una decantación. 2.645 partes de una WC de un material compuesto por el 68,7% en peso de anhídrido 4,4'-oxidiftálico, el 13,3% en peso de cloruro de potasio, el 18% en peso de orto-diclorobenceno con respecto al peso total de la WC y algunas impurezas menores, tales como cloruro de hexaetilguanidinio (1.146 ppm) y anhídrido cloroftálico (1.591 ppm), se mezclaron con 528 partes de ácido fosfórico (85% en peso) y 11.877 partes de agua, y la mezcla se calentó al vacío hasta ebullición, aproximadamente a 80°C. En estas condiciones, el anhídrido 4,4'-oxidiftálico y el anhídrido cloroftálico reaccionan con el agua para formar tetraácido 4,4'-oxidiftálico (ODTA) y ácido cloroftálico (CIDA). El oDCB se extrajo de la mezcla como un azeótropo con agua. El peso del reactor se mantuvo constante mediante la adición de la cantidad correspondiente de agua al reactor. El proceso duró aproximadamente 25 horas. A continuación, la mezcla se enfrió a 14°C y se centrifugó. La WC se lavó con 10 partes de agua por parte de tetraácido 4,4'-oxidiftálico. Se obtuvieron 1.492 partes de la WC final, que contenía el 85% de tetraácido 4,4'-oxidiftálico y menos de 30 ppm de cloruro de hexaetilguanidinio, 464 ppm de ácido cloroftálico y 64 ppm de potasio, siendo el resto (~15% en peso) agua.

El ejemplo ilustra un método de purificación de anhídrido 4,4'-oxidiftálico por hidrólisis acuosa y centrifugación.

### Ejemplo 3.

El objetivo del ejemplo 3 también era demostrar que, sin decantación, estaba presente un nivel relativamente mayor de impurezas en el anhídrido 4,4'-oxidiftálico producido que los ejemplos 4 y 5, en los que se lleva a cabo una decantación. 2.005 partes de una WC de un material compuesto por el 70% en peso de anhídrido 4,4'-oxidiftálico, el 14% en peso de cloruro de potasio, el 16% en peso de orto-diclorobenceno con respecto al peso total de la WC y algunas impurezas menores, tales como cloruro de hexaetilguanidinio (1.096 ppm) y anhídrido cloroftálico (1.637 ppm), se mezclaron con 437 partes de ácido fosfórico (85% en peso) y 12.983 partes de agua, y la mezcla se calentó al vacío hasta ebullición, aproximadamente a 80°C, formándose tetraácido 4,4'-oxidiftálico (ODTA) y ácido cloroftálico (CIDA). El oDCB se extrajo como azeótropo con agua. El peso del reactor se mantuvo constante mediante la adición de la cantidad correspondiente de agua al reactor. El proceso duró aproximadamente 34 horas. A continuación, la mezcla se enfrió a 22°C y se centrifugó, y se lavó la WC con 10 partes de agua por parte de tetraácido de 4,4'-oxidiftálico. Se obtuvieron 1.328 partes de la WC final, que contenía el 86% en peso de tetraácido 4,4'-oxidiftálico con respecto al peso total de la WC y menos de 30 ppm de cloruro de hexaetilguanidinio, 724 ppm de ácido cloroftálico y 63 ppm de potasio, siendo el resto (~14% en peso) agua. El anhídrido 4,4'-oxidiftálico sustancialmente puro producido tenía una pureza suficientemente alta para su utilización en aplicaciones comerciales.

### Ejemplo 4.

El objetivo del ejemplo 4 era demostrar que, con decantación, estaba presente un nivel relativamente menor de impurezas en el anhídrido 4,4'-oxidiftálico producido que en los ejemplos 2 y 3, en los que no se llevó a cabo decantación. 2.667 partes de una WC de un material compuesto por el 65% en peso de anhídrido 4,4'-oxidiftálico, el 14% en peso de cloruro de potasio, el 21% en peso de orto-diclorobenceno con respecto al peso total de la WC y algunas impurezas menores, tales como cloruro de hexaetilguanidinio (1.522 ppm) y anhídrido cloroftálico (2.450 ppm), se mezclaron con 437 partes de ácido fosfórico (85% en peso) y 10.846 partes de agua, y la mezcla se calentó al vacío hasta ebullición, aproximadamente a 80°C. El oDCB se extrajo como azeótropo con agua. El peso del reactor se mantuvo constante mediante la adición de la cantidad correspondiente de agua al reactor. El proceso duró aproximadamente 36 horas. A continuación, la mezcla se enfrió a 24°C y se dejó reposar durante 1 hora. La capa superior (mayoritariamente agua con cloruro de potasio) se extrajo del reactor, aproximadamente 8.584 partes,

y la misma cantidad se volvió a introducir en el recipiente del reactor como agua fresca. Tras mezclar durante 30 minutos, la mezcla se centrifugó, se lavó la torta con 10 partes de agua por parte de tetraácido 4,4'-oxidiftálico. Se obtuvieron 1.284 partes de la torta final, que contenía el 82% en peso de tetraácido 4,4'-oxidiftálico con respecto al peso total de la torta final y menos de 30 ppm de cloruro de hexaetilguanidinio, 620 ppm de ácido cloroftálico y 30 ppm de potasio. El resto (~18%) era agua. El anhídrido 4,4'-oxidiftálico sustancialmente puro producido tenía una pureza suficientemente alta para su utilización en aplicaciones comerciales.

Este ejemplo ilustra el hecho de que la decantación ayuda de manera eficiente a reducir el contenido final de potasio en el material purificado.

#### Ejemplo 5.

El objetivo del ejemplo 5 también era demostrar que, con decantación, estaba presente un nivel relativamente menor de impurezas en el anhídrido 4,4'-oxidiftálico producido que en los ejemplos 2 y 3, en los que no se llevó a cabo decantación. 2.680 partes de una WC de un material compuesto por el 55% en peso de anhídrido 4,4'-oxidiftálico, el 14% en peso de cloruro de potasio, el 31% en peso de o-diclorobenceno con respecto al peso total de la WC y algunas impurezas menores, tales como cloruro de hexaetilguanidinio (1.672 ppm) y anhídrido cloroftálico (3.525 ppm), se mezclaron con 575 partes de ácido fosfórico (85% en peso) y 10.795 partes de agua, y la mezcla se calentó al vacío hasta ebullición, aproximadamente a 80°C. El oDCB se extrajo de la mezcla como un azeótropo con agua. El peso del reactor se mantuvo constante mediante la adición de la cantidad correspondiente de agua al reactor. El proceso duró aproximadamente 54 horas. A continuación, la mezcla se enfrió a 18°C y se dejó reposar durante 1 hora. La capa superior (mayoritariamente agua con cloruro de potasio) se extrajo del reactor, aproximadamente 5.200 partes, y la misma cantidad de agua fresca se volvió a introducir en el recipiente del reactor. Tras mezclar durante 30 minutos, la mezcla se centrifugó y se lavó la torta con 10 partes de agua por parte de tetraácido 4,4'-oxidiftálico. Se obtuvieron 1.452 partes de la torta final, que contenía el 82% en peso de tetraácido 4,4'-oxidiftálico con respecto al peso total de la torta final, menos de 30 ppm de cloruro de hexaetilguanidinio, 463 ppm de ácido cloroftálico y 44 ppm de potasio. El resto (~18% en peso) era agua.

Los resultados se indican en la tabla 2. La decantación y la centrifugación reducen significativamente el nivel de impurezas de potasio con respecto a los ejemplos comparativos 2 y 3, que sólo se centrifugaron.

Tabla 2

	¿Decantación? (Sí/No)	K (ppm)
Ejemplo 2	No	64
Ejemplo 3	No	63
Ejemplo 4	Sí	30
Ejemplo 5	Sí	44

Los resultados recogidos en la tabla 2 muestran que la decantación redujo los niveles de potasio con respecto a los ejemplos en los que no se llevó a cabo decantación.

#### Ejemplo 6. Reciclaje del licor de lavado de la hidrólisis.

El objetivo del ejemplo 6 era mostrar que, a pesar del reciclaje/reutilización del licor de lavado en la etapa de hidrólisis del proceso, se producía un 4,4'-ODPA sustancialmente puro. La torta de 4,4'-ODPA aislada en el DrM, que contenía KCl, 4-CIPA y HEGCl residuales, se hidrolizó a tetraácido 4,4'-oxidiftálico (4,4'-ODTA u ODTA) en presencia de agua y ácido fosfórico. El 4-CIPA se hidroliza a su forma de diácido (4-CIDA) y el KCl se disuelve en el agua. A continuación, la torta de 4,4'-ODTA resultante se separa con el filtro de centrifugación y se lava con agua para eliminar el 4-CIDA, el HEGCl y el KCl residuales. Los niveles de impurezas deseados en la torta de 4,4'-ODTA son: 4-CIDA, menos de 1.000 ppm, HEGCl, menos de 30 ppm, y potasio, menos de 30 ppm. El licor madre de la filtración se envió a las aguas residuales para su tratamiento posterior. El licor de lavado (WL) se envió al tanque de almacenamiento de WL y se recicló durante la hidrólisis del siguiente lote. El siguiente ejemplo muestra que el reciclaje del licor de lavado hacia el proceso no tiene efecto en la pureza final de la torta de 4,4'-ODTA, permitiendo así conservar significativamente el consumo de agua. Además, el rendimiento de 4,4'-ODTA aumenta debido a que se pierde menos 4,4'-ODTA "nuevo" hacia el ML.

La torta de 4,4'-ODPA con diferentes niveles de HEGCl y 4-CIPA se utilizó tal como se obtuvo en el filtro DrM. Se utilizó ácido fosfórico (85% en peso) y agua desmineralizada, tal como estaba disponible en la planta.

Se añadieron al reactor 12.000 partes de torta de 4,4'-ODPA con la composición indicada en la tabla 5. A continuación se cargaron 1.200 partes de ácido fosfórico y 35.800 partes de WL. El reactor se calentó a 100°C y los vapores de destilación, compuestos por agua y oDCB, se condensaron y se recogieron en el colector de destilado. La fase acuosa se envió al sistema de aguas residuales y la fase de oDCB se dirigió al sistema de recuperación de

oDCB. El peso del reactor se mantuvo constante mediante la adición del WL como agua de relleno desde el tanque de WL. Se tomaron continuamente muestras en el reactor para determinar el oDCB residual presente en la suspensión. Una vez que el oDCB residual fue menor de 200 ppm, la mezcla del reactor se enfrió a menos de 40°C. La suspensión de 4,4'-ODTA se dejó reposar durante 2 horas. El líquido nítido de la parte superior se decantó hasta que el peso final del reactor fue de aproximadamente 18.000 partes. A continuación, se añadió agua desmineralizada fresca para llevar el peso del reactor de nuevo a 43.000 partes. A continuación, la suspensión de 4,4'-ODTA se transfirió en partes (2.200 partes por transferencia) al filtro de centrifugación para aislar la torta de 4,4'-ODTA. El ML se envió al sistema de aguas residuales. La torta se lavó con 2.200 partes de agua desmineralizada. El WL se envió al tanque de WL a fin de reciclarlo para el siguiente lote. A continuación, la torta se extrajo del filtro y se tomaron muestras para determinar las impurezas. La pureza del producto final se indica en la tabla 3. Los resultados indican que el reciclaje del WL durante la hidrólisis no afecta a la pureza del producto final.

Tabla 3

Composición de la torta de ODPa utilizada para la hidrólisis						Nivel de impurezas en el 4,4'-ODTA final		
Ciclo	4,4'-ODPA	KCl	oDCB	HEGCI	4-CIPA	K	4-CIDA	HEGCI
	% en peso	% en peso	% en peso	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1	38	19	42	3.389	5.143	17	92	ND
2	35	17	47	6.800	8.700	24	435	ND
3	34	17	48	2.812	2.714	28	697	ND

#### Ejemplo 7. Filtración para eliminar las sales de potasio.

El propósito de este ejemplo era demostrar que los niveles de potasio podían reducirse adicionalmente en el ODPa llevando a cabo una operación de filtración tras el cierre del anillo en el tetraácido. A continuación se describe un procedimiento para eliminar la contaminación por sal de potasio en una corriente de solución de 4,4'-ODPA en oDCB. Un nivel alto de potasio en el 4,4'-ODPA es perjudicial para la calidad final del polímero. El 4,4'-ODPA es soluble en oDCB a altas temperaturas, pero las especies de potasio son relativamente insolubles. Esta propiedad se aprovechó para eliminar una cantidad sustancial de las especies de potasio residuales haciendo pasar la solución caliente de 4,4'-ODPA en oDCB través de un filtro. También se estudió el efecto del tamaño de poro del filtro sobre la eficiencia de la eliminación de sal de potasio.

Se obtuvieron 4,4'-ODPA con diferentes niveles de impurezas de potasio a partir de experimentos a gran y a pequeña escala. Se utilizó orto-diclorobenceno de grado reactivo tal como se recibió de Fisher Scientific. Se obtuvieron filtros de metal sinterizado a través de Mott Filtration Corporation.

Se preparó una solución al 10% en peso de ODPa calentando 10 gramos de 4,4'-ODPA en 90 gramos de orto-diclorobenceno en un matraz de 3 bocas. La mezcla se calentó a 180°C en atmósfera de nitrógeno. A continuación, la solución caliente se filtró a través de un filtro de metal sinterizado con un tamaño de poro de 2 micrómetros o de 0,5 micrómetros. La solución filtrada se enfrió a temperatura ambiente. El 4,4'-ODPA se separó por cristalización del orto-diclorobenceno a temperatura ambiente, formando una suspensión. A continuación, la suspensión de 4,4'-ODPA en orto-diclorobenceno se filtró a través de un papel de filtro Whatman n.º 2. Después se analizó la torta de filtración para determinar las especies de potasio por el método ICP (cromatografía iónica/plasma acoplado inductivamente). Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

	Niveles de potasio (ppm)	
	Antes de la filtración	Después de la filtración
filtro de 2 micrómetros	34,2	13,6
	25	16,8
	105	58,7
filtro de 0,5 micrómetros	20,3	5,6
	30,7	3,6
	22,9	3,9
	1.280	7

Los niveles de potasio se midieron para el material no filtrado y filtrado mediante el método descrito anteriormente, excepto porque el estudio de filtración se llevó a cabo a una escala mayor (aproximadamente 2.000 kilogramos) y reciclando la solución de 4,4'-ODPA impuro alrededor de un filtro NOMEX® varias veces. En la tabla 5 se indican los resultados.

Tabla 5

Niveles de potasio (ppm)	
Antes de la filtración	Después de la filtración
103	4

5 Los datos anteriores indican claramente que la filtración ayuda a reducir los niveles de potasio. Un tamaño de filtro más pequeño (0,5 micrómetros frente a 2 micrómetros) es más eficaz en la eliminación de las especies de potasio. Estos resultados fueron validados adicionalmente utilizando filtros NOMEMEX® de 1 micrómetro, de Dupont. La torta se formó sobre las bujías durante el proceso de filtración, lo que ayudó a reducir el tamaño de poro efectivo del filtro.

#### 10 Ejemplo 8.

10 El ejemplo 8 demuestra cómo puede eliminarse el material insoluble del anhídrido 4,4'-oxidiftálico. La cantidad de impurezas insolubles en ppm en la solución de anhídrido 4,4'-oxidiftálico se midieron como sigue. A una muestra de 240 mililitros de solución de anhídrido 4,4'-oxidiftálico (aproximadamente, el 10% en peso de sólidos) se añadieron aproximadamente 600 mililitros de acetonitrilo. La muestra se agitó magnéticamente con calentamiento hasta  
15 obtener una solución. Se determinó el porcentaje en peso de sólidos X de la solución en una muestra de 5 mililitros mediante un aparato Mettler Toledo HR83 Halogen Solid's Analyzer ajustado a 190°C. El peso total de la solución Y también se registró. Un trozo de papel de filtro de fibra de vidrio (Fisher 09-804-70A, 1,5 micrómetros) y una bandeja de aluminio se secaron con el aparato Mettler Toledo HR83 Halogen Solid's Analyzer ajustado a 190°C. El papel y la bandeja se enfriaron durante 5 minutos y después se pesaron con una precisión de 0,0001 gramos. El papel de filtro se colocó en un embudo de Buchner y la muestra caliente se filtró al vacío. El papel de filtro entero se lavó con  
20 aproximadamente 50 mililitros de dimetilformamida (DMF) y 50 mililitros de acetonitrilo y, finalmente, con 50 mililitros de acetona. También se lavaron las partículas presentes sobre el papel de filtro. Tras la compleción de la filtración, el papel de filtro con las impurezas insolubles se colocó en la bandeja de aluminio presecada. A continuación, la bandeja de aluminio y el papel de filtro se secaron en el analizador de sólidos a 190°C. Una vez secos, el papel de filtro y la bandeja se extrajeron y se enfriaron a temperatura ambiente. Luego se registraron el peso de la bandeja de aluminio y del papel de filtro fríos con una precisión de 0,0001 g. La diferencia entre los pesos registrados de papel y bandeja antes y después de la filtración es igual al peso de las impurezas insolubles Z en gramos. Para determinar la concentración de las impurezas insolubles en ppm se utilizó la siguiente fórmula, en la que W es el peso de los  
25 sólidos en gramos en la solución inicial:

30

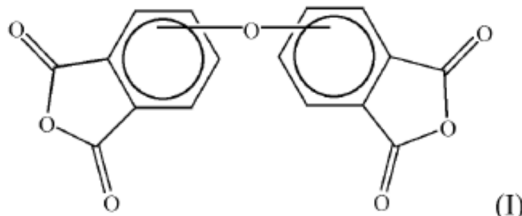
$$W = (X * Y)/100$$

$$\text{ppm de impurezas insolubles} = 1.000.000 * Z/W$$

35 Se llevaron a cabo dos ensayos para evaluar la efectividad de diferentes tipos de filtros para la eliminación de impurezas insolubles. El objetivo era obtener una concentración menor de 150 ppm con respecto al peso del anhídrido 4,4'-oxidiftálico. Los dos ensayos se configuraron de manera que la solución caliente al 10% de sólidos en 1,2-diclorobenceno a entre 170°C y 180°C se recicló a través de diversos tipos de filtros para evaluar su propensión a eliminar el material y su propensión a "enmascarar" y aumentar la contrapresión del sistema. El ensayo 1 evaluó  
40 filtros metálicos de varias construcciones, y las impurezas insolubles se redujeron de 1.689 ppm a 108 ppm. El ensayo 2 evaluó filtros metálicos y medios de filtración envueltos, y las impurezas insolubles se redujeron de 1.596 ppm a 147 ppm. Los resultados indican que las impurezas insolubles se pueden reducir en una cantidad mayor de 0 y menor de 150 ppm, con respecto al anhídrido 4,4'-oxidiftálico. El anhídrido 4,4'-oxidiftálico purificado de ambos ensayos tenía una calidad suficientemente alta para utilizarlo para preparar una polieterimida con excelentes  
45 características de rendimiento.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para purificar un anhídrido oxidiftálico que presenta la estructura I, comprendiendo el procedimiento las etapas (a) a (f):



(a) proporcionar una primera mezcla que comprende por lo menos un anhídrido oxidiftálico, por lo menos un disolvente, por lo menos un catalizador y por lo menos una sal inorgánica seleccionada de entre el grupo que consiste en sales de haluros de metales alcalinos, sales de haluros de metales alcalinotérreos y mezclas de las mismas, estando presente el anhídrido oxidiftálico en la primera mezcla en una cantidad de 10 a 30 por ciento en peso sobre la base del peso total de la primera mezcla;

(b) diluir la primera mezcla con por lo menos un disolvente para proporcionar una segunda mezcla que presenta un contenido de sólidos de 10 a 30 por ciento sobre la base del peso total de la segunda mezcla;

(c) filtrar la segunda mezcla a una temperatura inferior a la temperatura de punto de cristalización del anhídrido oxidiftálico y lavar el sólido con disolvente para proporcionar un licor madre, un licor de lavado y una tercera mezcla del anhídrido oxidiftálico y sales;

(d) hidrolizar añadiendo (1) un ácido soluble en agua que presenta un  $pK_a$  inferior o igual al  $pK_a$  del tetraácido oxidiftálico y (2) agua a la tercera mezcla, formar una cuarta mezcla y calentar la cuarta mezcla; en el que la cuarta mezcla es enfriada para proporcionar una mezcla sólida-líquida; filtrar la mezcla sólida-líquida para proporcionar un licor madre y un componente sólido; y lavar el componente sólido con agua para proporcionar un licor de lavado y una quinta mezcla de tetraácido oxidiftálico y agua; y

(e) cerrar el anillo del tetraácido oxidiftálico calentando la quinta mezcla a una temperatura y una presión suficientes para convertir el tetraácido oxidiftálico en el anhídrido oxidiftálico, formar una sexta mezcla; y

(f) filtrar la sexta mezcla para obtener anhídrido oxidiftálico sustancialmente puro en el que dicho por lo menos un disolvente de la etapa (b) es licor madre o licor de lavado o mezclas de los mismos reciclados de la etapa (c) y obtenidos a partir de un lote anterior de la primera mezcla.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el licor madre o licor de lavado o las mezclas de los mismos se reciclan de 1 a 20.000 veces.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, en el que el calentamiento de la quinta mezcla es en presencia de un disolvente orgánico.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, en el que la quinta mezcla no contiene un disolvente orgánico.

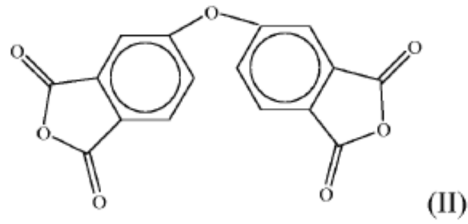
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agua de la etapa (d) es agua reciclada seleccionada de entre el grupo que consiste en licor madre, licor de lavado y combinaciones de los mismos.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, en el que el filtrado en la etapa (f) es mediante una unidad de filtración caracterizada por que presenta un tamaño de poro de filtro de 0,5 a 2,0 micrómetros.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, en el que la cantidad de tetraácido oxidiftálico en la cuarta mezcla de la etapa (d) está comprendida entre 5 y 30 por ciento en peso sobre la base del peso total de la cuarta mezcla.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7 para purificar un anhídrido oxidiftálico que presenta la estructura I, en el que el anhídrido oxidiftálico es anhídrido 4,4'-oxidiftálico que presenta la estructura (II):





en el que las etapas (a) a (f) comprenden:

- 5 (a) proporcionar una primera mezcla que comprende anhídrido 4,4'-oxidiftálico, orto-diclorobenceno, por lo menos un catalizador que incluye cloruro de hexaetilguanidinio, y cloruro de potasio, estando presente el anhídrido 4,4'-oxidiftálico en la primera mezcla en una cantidad de 10 a 30 por ciento en peso sobre la base del peso total de la primera mezcla;
- 10 (b) diluir la primera mezcla con orto-diclorobenceno para proporcionar una segunda mezcla que presenta un contenido de sólidos de 10 a 30 por ciento sobre la base del peso total de la segunda mezcla;
- (c) filtrar la segunda mezcla a una temperatura de 5°C a 150°C y lavar los sólidos con orto-diclorobenceno para proporcionar un licor madre, un licor de lavado y una tercera mezcla de anhídrido 4,4'-oxidiftálico y cloruro de potasio;
- 15 (d) hidrolizar añadiendo ácido fosfórico y agua a la tercera mezcla, formar una cuarta mezcla y calentar la cuarta mezcla y enfriar a continuación la cuarta mezcla, en el que una parte del líquido de la cuarta mezcla se decanta, se vuelve a diluir con agua, se filtra y se lava con agua para proporcionar un licor de lavado y una quinta mezcla de tetraácido 4,4'-oxidiftálico y agua;
- 20 (e) cerrar el anillo del tetraácido oxidiftálico calentando la quinta mezcla a una temperatura y una presión suficientes para convertir el tetraácido 4,4'-oxidiftálico en el anhídrido 4,4'-oxidiftálico, formar una sexta mezcla; y
- 25 (f) filtrar la sexta mezcla para obtener anhídrido 4,4'-oxidiftálico sustancialmente puro.

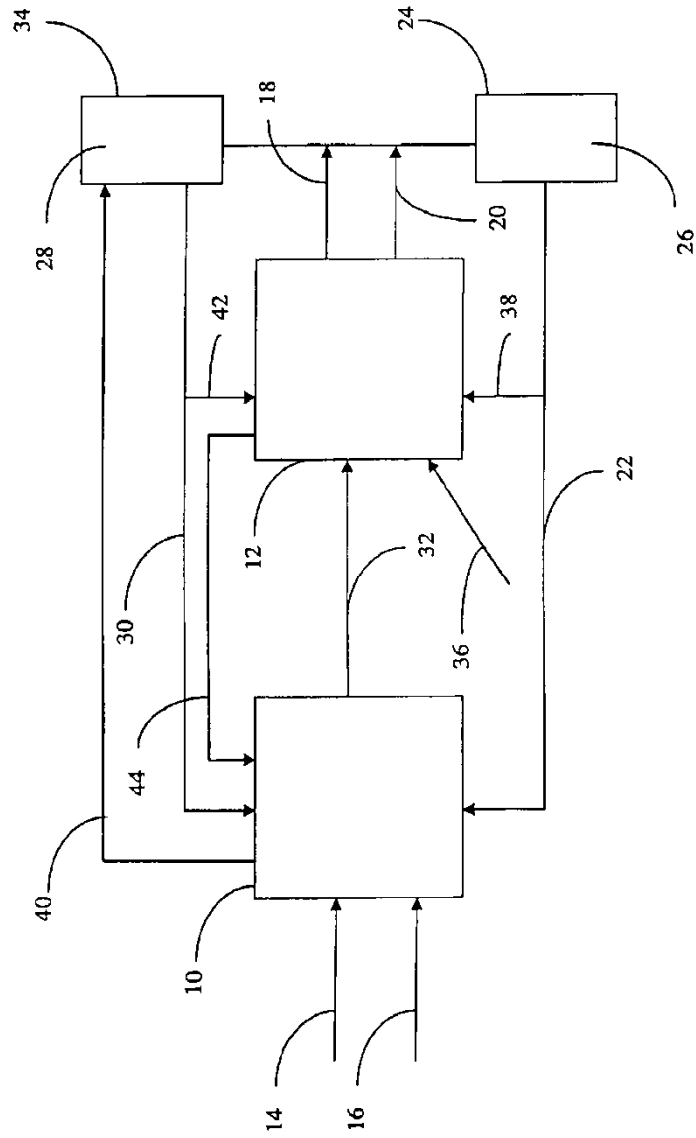


FIG 1

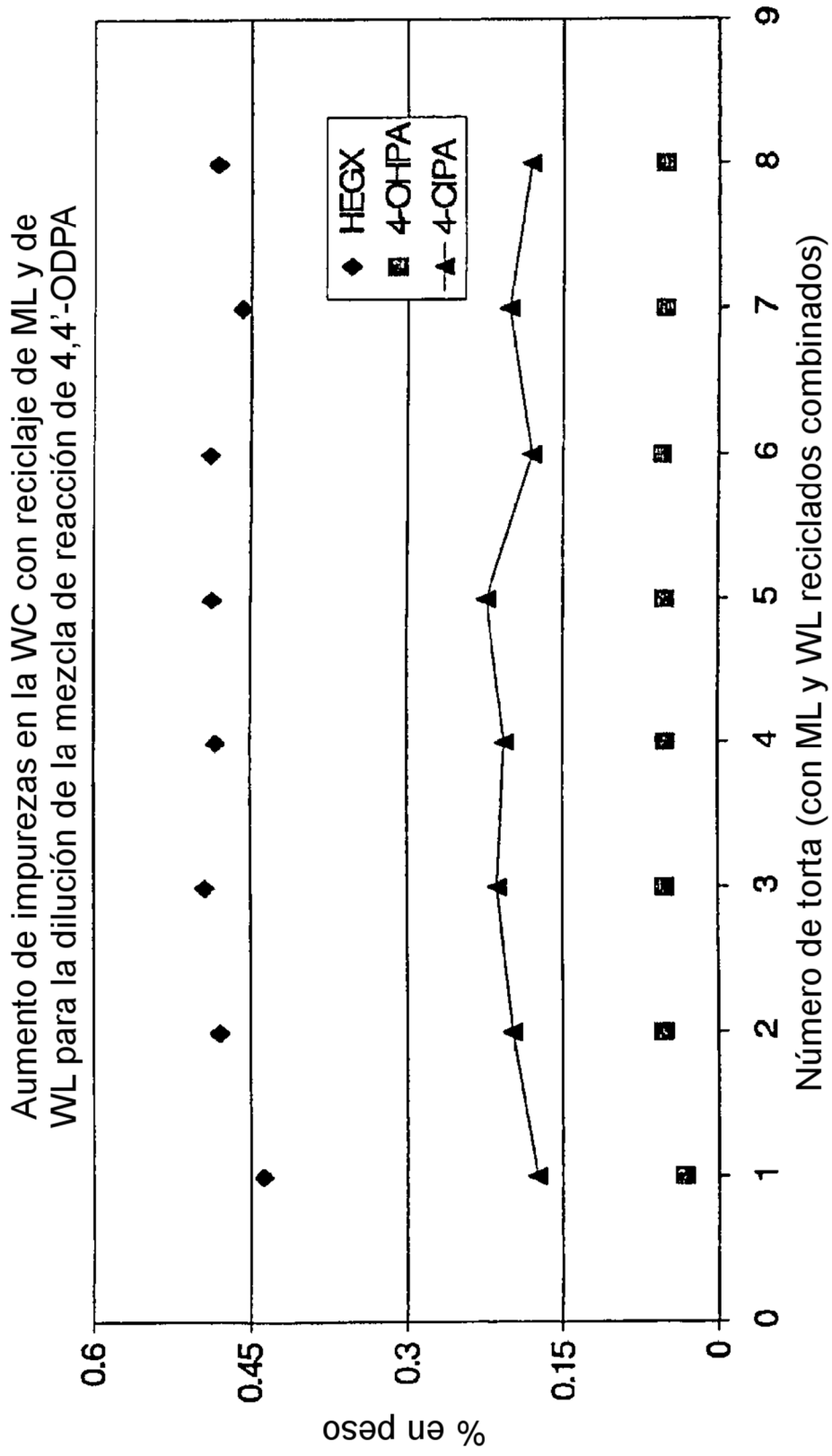


FIG 2

Aumento de impurezas en la WC con reciclaje de ML y de ML para la dilución de la mezcla de reacción de 4,4'-ODPA

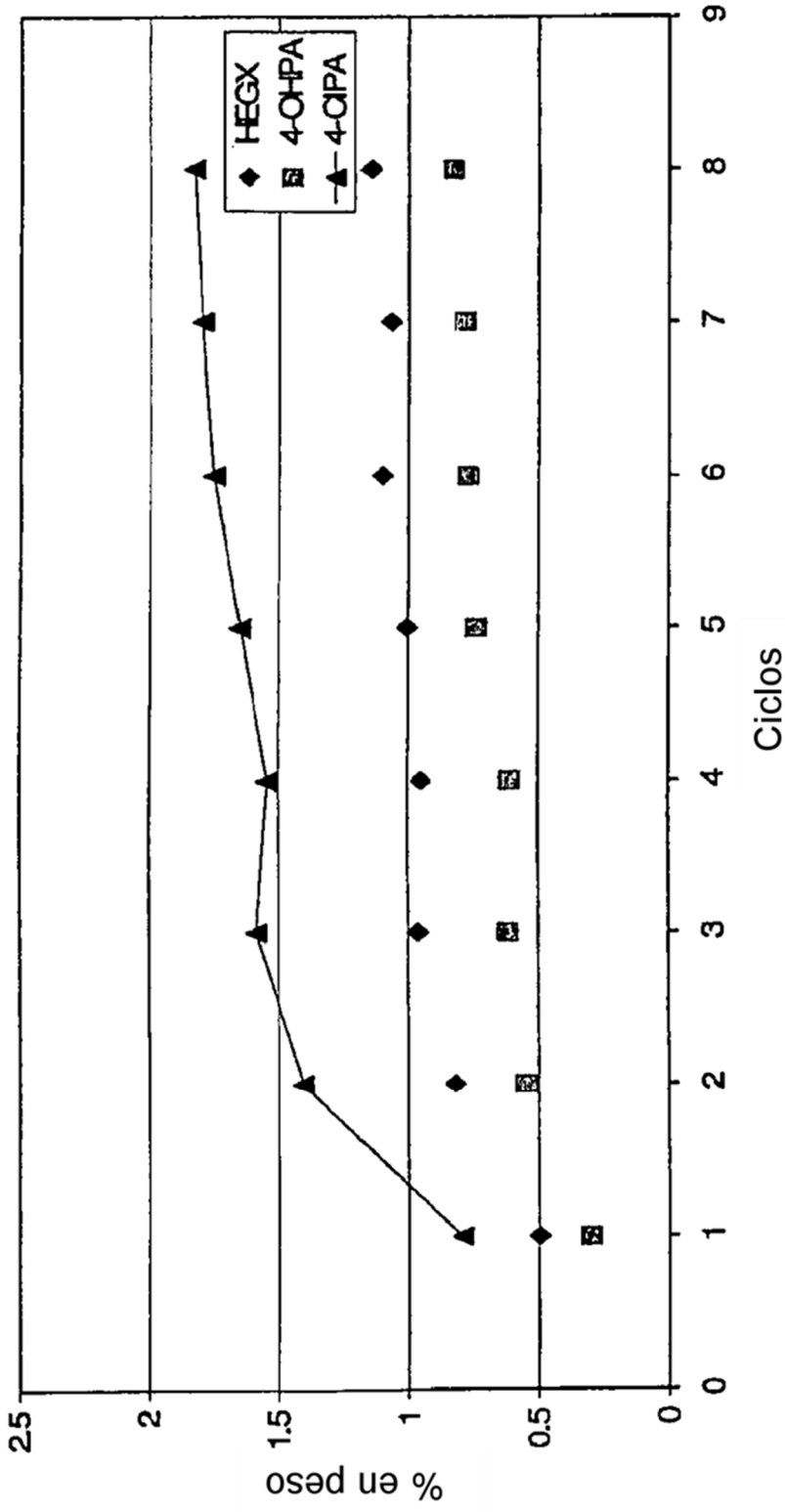


FIG 3

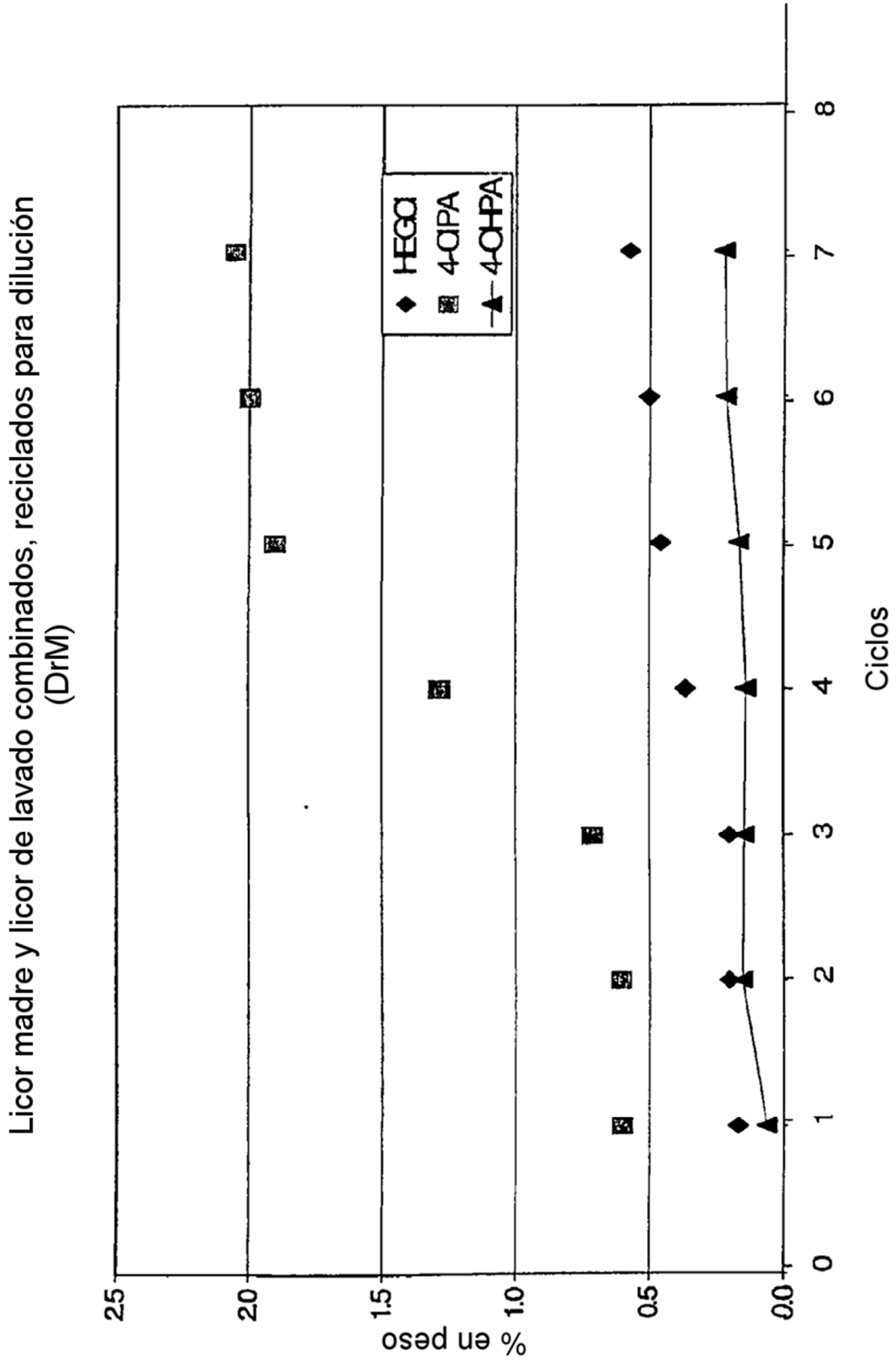


FIG 4

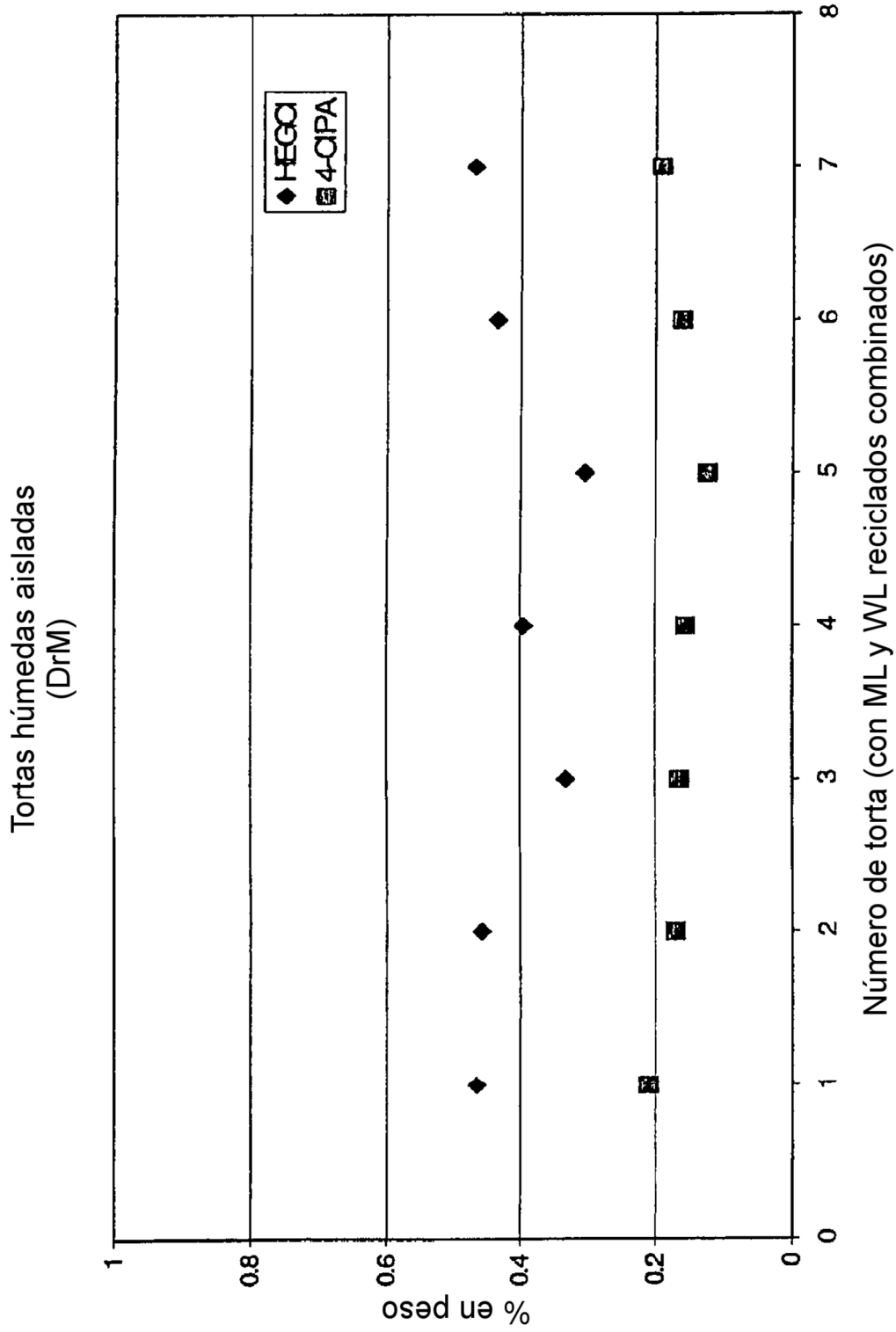


FIG 5

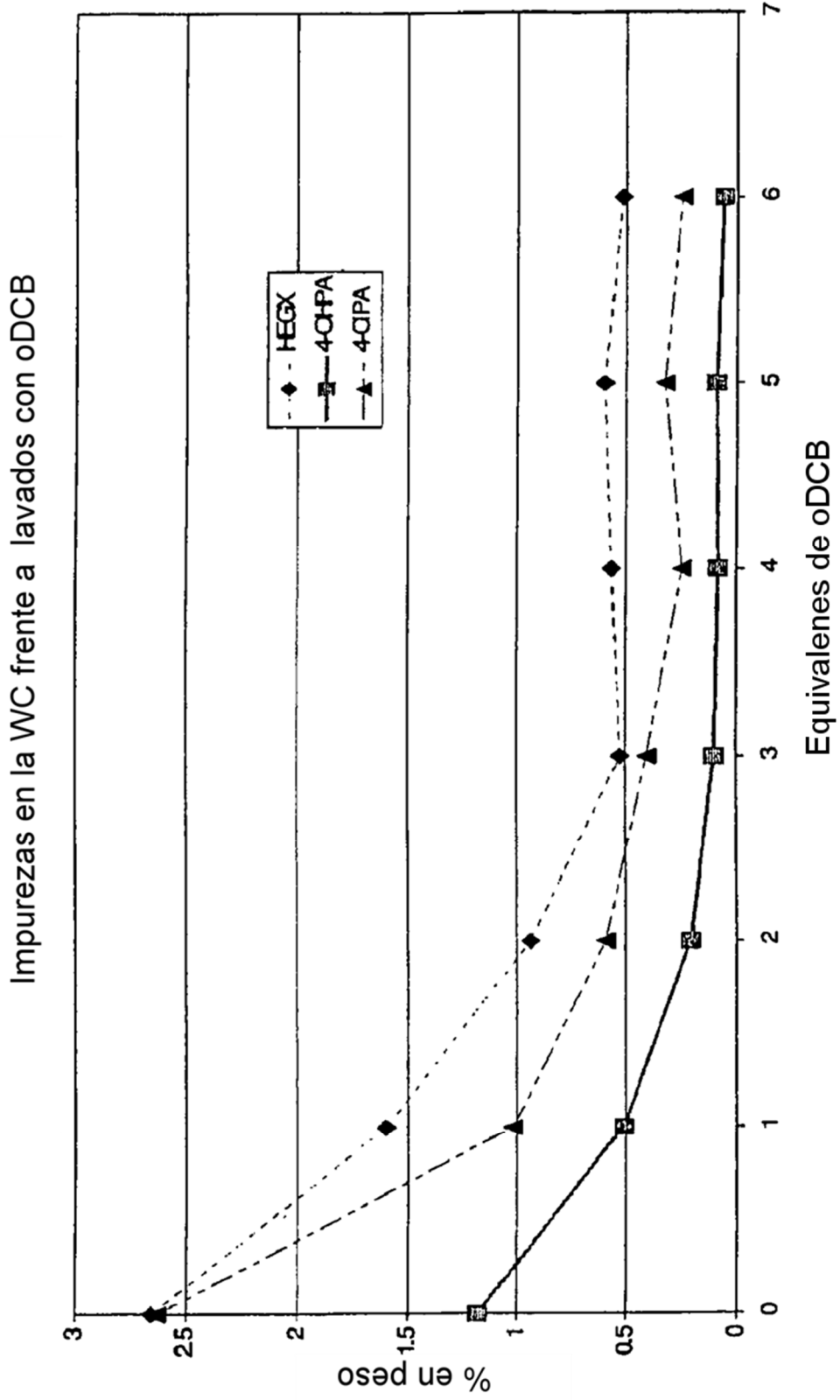


FIG 6