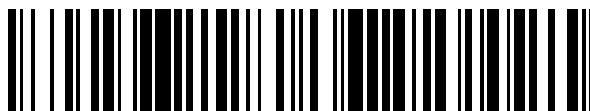


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 725**

51 Int. Cl.:

C07C 45/46 (2006.01)

C07C 49/84 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2017** **E 17305561 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019** **EP 3404009**

54 Título: **Método de fabricación de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno en condiciones de sobresaturación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.07.2020

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420 rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

JOUANNEAU, JULIEN;
LE, GUILLAUME y
VINCENT, GUILLAUME

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 774 725 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

Método de fabricación de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno en condiciones de sobresaturación

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método para fabricar 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno, así como polímeros de poliétercetonacetona a partir de dicho 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno.

Antecedentes de la técnica

Los polímeros de poliétercetonacetona (PEKK) tienen una serie de propiedades que los hacen útiles en aplicaciones que implican exposición a alta temperatura o a alto estrés mecánico o químico. Por ejemplo, son útiles en la industria aeroespacial, en la perforación en alta mar y en dispositivos médicos.

10 Una ruta conocida para fabricar polímeros de poliétercetonacetona se basa en el uso de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno como compuesto de partida.

El 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno puede prepararse haciendo reaccionar cloruro de tereftaloilo y difenil éter en presencia de un ácido de Lewis tal como tricloruro de aluminio.

15 En el documento US 4.816.556 (ejemplo 2), se prepara 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno disolviendo cloruro de tereftaloilo y difenil éter en orto-diclorobenceno, enfriando hasta 0-5°C y añadiendo cloruro de aluminio con la temperatura mantenida por debajo de 5°C. La mezcla se calienta luego hasta 20°C. Posteriormente, se añade metanol frío para producir una suspensión que se filtra, se vuelve a suspender en metanol y se filtra de nuevo.

20 En el documento US 4.826.947 (ejemplo 2), se prepara 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno proporcionando una mezcla de cloruro de metileno, metilsulfona y tricloruro de aluminio, enfriando hasta una temperatura de entre -30 y -35°C, y luego añadiendo difenil éter y posteriormente cloruro de tereftaloilo. La mezcla de reacción se vierte luego en metanol frío para elaborar una suspensión que luego se filtra.

25 El documento WO 95/23821 (ejemplo 11) describe proporcionar cloruro de aluminio en orto-diclorobenceno enfriado en un baño de hielo, y luego añadir cloruro de tereftaloilo y difenil éter. Después de eso, se permite que la mezcla de reacción se caliente hasta temperatura ambiente, se agita, y se vierte en una disolución de HCl concentrado en metanol. Se forma un precipitado que se filtra posteriormente.

El documento EP 0 268 112 A2 muestra (véase la etapa 1 del ejemplo de referencia 1 en la pág. 14, l. 18-26) un método para preparar 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno en donde el cloruro de tereftaloilo se hace reaccionar con difenil éter y cloruro de aluminio en o-diclorobenceno .

30 Todavía existe la necesidad de un método para fabricar 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno con una alta pureza y un alto rendimiento, que pueda implementarse a escala industrial de una manera económicamente realista.

Compendio de la invención

Es un objeto de la invención proporcionar un método para fabricar 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno, que comprende:

- proporcionar una mezcla de reactivos que comprende cloruro de tereftaloilo, difenil éter y un ácido de Lewis en un disolvente;
- 35 – hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter, para obtener una mezcla producto que comprende un complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis;

40 en donde el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente a una concentración en peso de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno en el disolvente que es mayor que el límite de saturación del complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis durante al menos parte de la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter.

45 En algunas realizaciones, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente a una concentración en peso de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno que es mayor en al menos el 5%, preferiblemente en al menos el 10%, más preferiblemente en al menos el 20%, que el límite de saturación del complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis, durante parte de la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter.

En algunas realizaciones, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente a una concentración en peso de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno de más del 5% en peso, preferiblemente más del 10% en peso, más preferiblemente más del 15% en peso, y lo más preferiblemente más del 30% en peso, durante parte de la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter.

En algunas realizaciones, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente durante al menos el 75%, preferiblemente al menos el 90%, más preferiblemente al menos el 95% de la duración de la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter, y lo más preferiblemente durante la totalidad de la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter.

- 5 En algunas realizaciones, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente cuando una cantidad de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno del 75% en moles, con respecto a la cantidad inicial de cloruro de tereftaloilo, está presente en la mezcla de reactivos; preferiblemente, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente cuando una cantidad de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno del 80% en moles, con respecto a la cantidad inicial de cloruro de tereftaloilo, está presente en la mezcla de reactivos; más preferiblemente, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente cuando una cantidad de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno del 85% en moles, con respecto a la cantidad inicial de cloruro de tereftaloilo, está presente en la mezcla de reactivos; y lo más preferiblemente, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente cuando una cantidad de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno del 90% en moles, con respecto a la cantidad inicial de cloruro de tereftaloilo, está presente en la mezcla de reactivos.

En algunas realizaciones, la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter se realiza en un reactor, y:

- el reactor comprende paredes internas que tienen una rugosidad de menos de 1 μm , preferiblemente menos de 0,2 μm ; y/o
- 20 – el método comprende una etapa preliminar de lavado del reactor; y/o
- el método comprende una etapa de eliminar partículas sólidas de la mezcla de reactivos, antes o después de la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter; y/o
- la tensión de cizalladura promedio para toda la mezcla de reactivos permanece por debajo de 100 s^{-1} , preferiblemente por debajo de 50 s^{-1} , más preferiblemente por debajo de 25 s^{-1} , incluso más preferiblemente por debajo de 20 s^{-1} durante al menos parte de la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter.

En algunas realizaciones, el ácido de Lewis es tricloruro de aluminio.

- 30 En algunas realizaciones, la temperatura de la mezcla de reactivos es de al menos 5°C, preferiblemente al menos 15°C o al menos 25°C o al menos 35°C o al menos 45°C durante al menos parte de la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter.

En algunas realizaciones, el ácido de Lewis se añade progresivamente a una mezcla de cloruro de tereftaloilo y difenil éter en el disolvente, y la temperatura de la mezcla de reactivos es de al menos 30°C, preferiblemente al menos 40°C y más preferiblemente al menos 45°C, después de que se ha añadido el 30% en peso de ácido de Lewis, con respecto al peso total de ácido de Lewis.

- 35 En algunas realizaciones, la temperatura de la mezcla de reactivos aumenta durante la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter, desde una temperatura inicial hasta una temperatura final, y preferiblemente:
- la temperatura inicial es de desde 0°C hasta 80°C, más preferiblemente desde 30°C hasta 50°C, y/o
 - la temperatura final es de al menos 30°C, más preferiblemente al menos 40°C, incluso más preferiblemente al menos 45°C y lo más preferiblemente al menos 50°C.

- 40 En algunas realizaciones, el disolvente es orto-diclorobenceno.

En algunas realizaciones, el método comprende las etapas adicionales de:

- mezclar la mezcla producto con un disolvente prótico para proporcionar una suspensión del producto;
 - separar 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno de la suspensión del producto, preferiblemente por filtración y opcionalmente lavado.
- 45 La invención también se refiere a un método para elaborar un polímero de poliétercetonacetona, que comprende:
- fabricar 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno según el método descrito anteriormente;
 - hacer reaccionar dicho 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno con al menos un cloruro de acilo aromático difuncional.

La presente invención proporciona un método para fabricar 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno con una alta pureza y un alto rendimiento. Este método puede implementarse a escala industrial.

5 En particular, al mantener el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis que se produce como una disolución sobresaturada durante al menos parte de la reacción, se descubrió sorprendentemente que se aumenta el rendimiento de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno, y que el nivel de impurezas de subproductos tales como cloruro de 4-(4-fenoxibenzoil)benzoilo y sus correspondientes formas de ácido carboxílico y éster permanece bajo. Por lo tanto, en general, el método es más eficaz que en la técnica anterior.

Breve descripción de los dibujos

10 La figura 1 muestra el límite de saturación del complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis en ortodichlorobenceno, en función de la temperatura. La temperatura en °C se proporciona en el eje X. La concentración en peso de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno en la saturación se proporciona en el eje Y. La razón molar de ácido de Lewis con respecto a 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno es 4,05. El ácido de Lewis es tricloruro de aluminio.

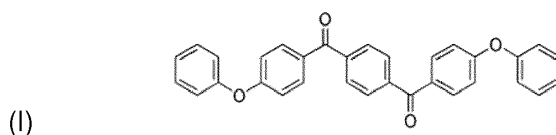
15 La figura 2 muestra esquemáticamente la evolución de la concentración de cloruro de tereftaloilo (A), cloruro de 4-(4-fenoxibenzoil)benzoilo (tal como se define a continuación) (B), 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno (C) y moléculas que contienen resto de xantidrol (D) en función de la progresión de la reacción. Las concentraciones se proporcionan en % en moles con respecto a la cantidad total inicial de cloruro de tereftaloilo. La progresión de la reacción se indica en unidades arbitrarias en el eje X.

20 La figura 3 muestra la suma de las cantidades finales de cloruro de 4-(4-fenoxibenzoil)benzoilo/ácido 4-(4-fenoxibenzoil)benzoico/éster de ácido 4-(4-fenoxibenzoil)benzoico en la mezcla producto, en % en moles con respecto a la cantidad inicial total de cloruro de tereftaloilo, en 15 ensayos de reacción diferentes.

Descripción detallada de realizaciones

La invención se describirá ahora con más detalle sin limitación en la siguiente descripción.

1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno es el compuesto de fórmula I:



25 Se elabora haciendo reaccionar cloruro de tereftaloilo de fórmula II:



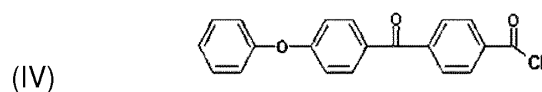
con difenil éter de fórmula III:



30 en un disolvente, y en presencia de un ácido de Lewis, que actúa como catalizador de Friedel-Crafts. A continuación en el presente documento esto se denomina "la etapa de reacción".

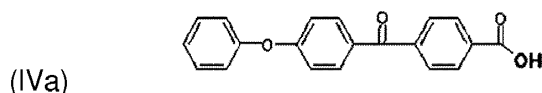
La reacción da como resultado la producción del compuesto de fórmula I que está predominantemente en forma de un complejo con el ácido de Lewis.

35 Se cree que la reacción comprende dos fases. En la primera fase, una molécula de fórmula II reacciona con una molécula de fórmula III para formar el siguiente intermedio de fórmula IV (cloruro de 4-(4-fenoxibenzoil)benzoilo) que se denomina "intermedio activo":



Entonces, una molécula del intermedio activo de fórmula IV reacciona con otra molécula de fórmula III para formar el producto deseado de fórmula I.

40 Durante la reacción, también puede producirse en cierta medida el siguiente ácido 4-(4-fenoxibenzoil)benzoico de fórmula IVa (especialmente a partir del intermedio activo de fórmula IV):



El correspondiente éster del ácido 4-(4-fenoxibenzoil)benzoico puede formarse o bien directamente a partir del cloruro de acilo de fórmula IV o a partir del ácido carboxílico de fórmula IVa. La forma de ácido y/o la forma de éster del intermedio puede formarse durante la reacción, pero también pueden formarse principalmente a partir del intermedio activo restante durante el tratamiento final posterior (tal como cuando la mezcla producto se mezcla con un disolvente prótico, tal como se describe a continuación).

El ácido 4-(4-fenoxibenzoil)benzoico y el éster del ácido 4-(4-fenoxibenzoil)benzoico son inactivos y, por lo tanto, permanecen como impurezas en la mezcla producto.

Las otras impurezas principales producidas por la reacción son moléculas que contienen restos xantidrol.

El disolvente es preferiblemente un disolvente no prótico, que puede seleccionarse en particular de cloruro de metileno, disulfuro de carbono, orto-diclorobenceno, meta-diclorobenceno, para-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, 1,2,3-triclorobenceno, orto-difluorobenceno, 1,2-dicloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, tetracloroetileno, diclorometano, nitrobenzoceno y mezclas de los mismos.

El orto-diclorobenceno es el disolvente más preferido.

Los ácidos de Lewis que pueden usarse incluyen, por ejemplo, tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, pentacloruro de antimonio, pentafluoruro de antimonio, tricloruro de indio, tricloruro de galio, tricloruro de boro, trifluoruro de boro, cloruro de zinc, cloruro férrico, cloruro estánnico, tetracloruro de titanio y pentacloruro de molibdeno. Se prefieren tricloruro de aluminio, tricloruro de boro, tribromuro de aluminio, tetracloruro de titanio, pentacloruro de antimonio, cloruro férrico, tricloruro de galio y pentacloruro de molibdeno. Se prefiere particularmente tricloruro de aluminio.

La reacción entre los compuestos de fórmulas II y III para elaborar el compuesto de fórmula I se realiza en un reactor. El reactor puede ser, por ejemplo, un reactor de vidrio, un reactor revestido de vidrio o un reactor de acero inoxidable.

Según algunas variaciones, los materiales introducidos en el reactor en el método de la invención consisten esencialmente, o consisten, en los compuestos de fórmulas II y III, el disolvente y el ácido de Lewis.

Según otras variaciones, los materiales introducidos en el reactor en el método de la invención comprenden adicionalmente uno o más aditivos para aumentar la solubilidad de los complejos de ácido de Lewis. Estos aditivos pueden seleccionarse especialmente de bases de Lewis tales como difenilsulfona, ácidos carboxílicos, éteres y sales inorgánicas tales como LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂ y MgCl₂, así como mezclas de las mismas.

Según la invención, se proporciona una mezcla de reactivos inicial que comprende (y preferiblemente que consiste en) cloruro de tereftaloilo y difenil éter en un disolvente. La mezcla de reactivos puede elaborarse mezclando los tres componentes juntos, en cualquier orden. A modo de ejemplo, puede introducirse el disolvente primero en el reactor, y luego pueden añadirse al reactor los dos reactivos.

Como segunda etapa, se añade el ácido de Lewis a la mezcla de reactivos. Preferiblemente, el ácido de Lewis se agrega como sólido. Alternativamente, también puede añadirse como una suspensión o una disolución, preferiblemente en el disolvente mencionado anteriormente.

En algunas variaciones, el ácido de Lewis se añade en forma de partículas, tal como en forma de gránulos (que tienen, por ejemplo, un Dv80 de más de 1 mm) o en forma de polvo (que tiene, por ejemplo, un Dv80 de menos de 1 mm, y preferiblemente un Dv50 de menos de 0,5 mm). Dv80 y Dv50 son, respectivamente, los tamaños de partícula en los percentiles 80^o y 50^o (en volumen) de la distribución de tamaño acumulada de las partículas de ácido de Lewis. Estos parámetros pueden determinarse por tamizado.

En algunas realizaciones particulares, las concentraciones en peso y las razones en peso de los reactivos y del catalizador son las siguientes:

- la concentración de cloruro de tereftaloilo (con respecto a la suma de disolvente, cloruro de tereftaloilo, difenil éter y ácido de Lewis introducidos en el reactor) es de desde el 3 hasta el 12%, preferiblemente desde el 5 hasta el 10%;
- la concentración de difenil éter (con respecto a la suma de disolvente, cloruro de tereftaloilo, difenil éter y ácido de Lewis introducidos en el reactor) es de desde el 5 al 35%, preferiblemente desde el 12 hasta el 25%;
- la concentración de ácido de Lewis (con respecto a la suma de disolvente, cloruro de tereftaloilo, difenil éter y ácido de Lewis introducidos en el reactor) es de desde el 4 hasta el 30%, preferiblemente desde el 10 hasta el 25%;

- la razón en peso de cloruro de tereftaloilo con respecto a difenil éter introducidos en el reactor es de desde 0,2 hasta 0,6, preferiblemente desde 0,3 hasta 0,5;
- la razón en peso de ácido de Lewis con respecto a cloruro de tereftaloilo más difenil éter introducidos en el reactor es de desde 0,2 hasta 0,9, preferiblemente desde 0,3 hasta 0,7.

5 La adición del ácido de Lewis se realiza preferiblemente de manera progresiva, a lo largo de un período de tiempo que puede oscilar ventajosamente entre 5 y 600 minutos, preferiblemente entre 30 y 300 minutos.

La adición puede realizarse de manera continua o con una o más interrupciones. Si se realiza de manera continua, puede llevarse a cabo a una velocidad de adición constante. Alternativamente, la velocidad de adición puede variar a lo largo del tiempo.

10 La mezcla de reactivos se agita preferiblemente durante al menos parte de la etapa de reacción. Por lo tanto, el reactor está dotado preferiblemente de un dispositivo de agitación tal como un agitador mecánico (que puede comprender, por ejemplo, uno o más impulsores) o un circuito de recirculación con una bomba.

Preferiblemente, la mezcla de reactivos se agita usando el dispositivo de agitación durante la adición del ácido de Lewis.

15 Una vez que se completa la adición del ácido de Lewis a la mezcla de reactivos, la etapa de reacción puede comprender opcionalmente una etapa de mantener la mezcla de reactivos, preferiblemente bajo agitación, durante un determinado tiempo, con el fin de completar la reacción hasta el grado deseado. Preferiblemente, la mezcla se mantiene de desde 0 hasta 600 min, más preferiblemente desde 5 hasta 180 min.

20 Una vez que la reacción se completa hasta el grado deseado, la mezcla de reactivos pasa a denominarse una mezcla producto.

El final de la etapa de reacción corresponde al comienzo de la siguiente etapa en el método, que generalmente es una etapa de purificación, tal como se describe con más detalle a continuación.

25 Durante la etapa de reacción, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis se produce inicialmente como una especie disuelta, cuya concentración aumenta progresivamente. Según la presente invención, en algún momento durante la etapa de reacción, la concentración del complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis sobrepasa el límite de saturación del complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis. En otras palabras, según la invención, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis se mantiene en un estado sobresaturado durante al menos parte de la etapa de hacer reaccionar el cloruro de tereftaloilo con difenil éter.

30 Este límite de saturación depende de las condiciones de la mezcla de reactivos en tiempo real y puede variar durante la etapa de reacción. En particular, depende de la temperatura de la mezcla de reactivos, la naturaleza del disolvente y la cantidad de ácido de Lewis.

35 Se dice que el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis se encuentra en estado sobresaturado cuando se disuelve en la mezcla de reactivos a una concentración que sobrepasa el límite de saturación. El estado sobresaturado es un estado metaestable. Por lo tanto, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis en un estado sobresaturado puede precipitar repentinamente si un agente nucleante (por ejemplo, partículas sólidas) está presente en la mezcla de reactivos.

A modo de convención, en la presente solicitud la concentración del complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis se indica mediante la concentración en peso de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno en el disolvente. Lo mismo se aplica al límite de saturación.

40 El límite de saturación puede determinarse utilizando el siguiente experimento modelo: se añaden cantidades predeterminadas de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno y ácido de Lewis a un disolvente dado contenido en un tubo de vidrio. Los contenidos del tubo de vidrio se agitan mediante agitación magnética. La temperatura de la mezcla dentro del tubo se controla colocando el tubo en un termofluido. La temperatura inicial es tal que el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis está presente inicialmente como una suspensión en el disolvente. Luego, la temperatura se aumenta gradualmente hasta que el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis se solubiliza completamente en el disolvente. A esta temperatura particular, el límite de saturación es igual a la concentración en peso de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno en la mezcla. El experimento puede repetirse varias veces utilizando otra concentración en peso de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno y la misma razón en peso de ácido de Lewis con respecto al 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno, de modo que finalmente pueda obtenerse una curva de temperatura/saturación para un disolvente dado y una razón en peso dada de ácido de Lewis con respecto a 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno.

La figura 1 muestra a modo de ilustración la curva de temperatura/saturación obtenida tal como se describió anteriormente en orto-diclorobenceno como disolvente, con una razón molar de ácido de Lewis con respecto a 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno de 4,05. Si el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis se disuelve en

el disolvente a una determinada temperatura y a una determinada concentración en peso de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno y si el correspondiente punto de temperatura/concentración se sitúa por encima de la curva, entonces el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis está en estado sobresaturado.

5 Los presentes inventores han descubierto que mantener el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis en estado sobresaturado durante parte de la etapa de reacción da como resultado un aumento de rendimiento.

10 En la figura 2 se ilustra esquemáticamente el fenómeno en juego, que muestra la evolución típica de la concentración de las especies relevantes en la mezcla de reactivos durante la etapa de reacción. Puede verse que, a medida que se consume el cloruro de tereftaloilo (A), se produce inicialmente el cloruro de 4-(4-fenoxibenzoil)benzoilo (B) en una gran cantidad. Luego, la concentración de cloruro de 4-(4-fenoxibenzoil)benzoilo en la mezcla de reactivos alcanza un pico y disminuye, mientras que aumenta la concentración del producto deseado (C). La cantidad de impurezas que contienen resto xantidrol (D) aumenta a lo largo del tiempo pero permanece en un nivel relativamente bajo.

15 Si el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis precipita durante la etapa de reacción, se cree (sin querer vincularse a ninguna teoría) que parte del cloruro de 4-(4-fenoxibenzoil)benzoilo sin reaccionar queda atrapado en el precipitado y, por lo tanto, se evita sustancialmente que siga reaccionando. En otras palabras, después de que el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis haya precipitado, se cree que la conversión del cloruro de 4-(4-fenoxibenzoil)benzoilo restante (B) al producto deseado (C) está significativamente impedido.

20 Por lo tanto, según la presente invención, esta precipitación o bien se evita o al menos se pospone durante la etapa de reacción, sin mantener sin embargo la concentración del complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis en la mezcla a un nivel bajo, que a su vez reduciría la eficacia global y la cinética de la reacción. Esto es posible porque el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis permanece disuelto en el disolvente durante al menos parte de la etapa de reacción, incluso después de que su concentración haya alcanzado el límite de saturación.

Según algunas variaciones, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis precipita en algún momento durante la etapa de reacción (después de que la concentración de esta especie haya sobrepasado el límite de saturación).

25 Según variaciones alternativas, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis no precipita durante la etapa de reacción y permanece disuelto en el disolvente durante la totalidad de la etapa de reacción.

Preferiblemente, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente durante al menos el 75%, o al menos el 80%, o al menos el 85%, o al menos el 90%, o al menos el 95%, o al menos el 98%, o al menos el 99% de la duración global de la etapa de reacción.

30 Preferiblemente, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis está todavía disuelto en el disolvente (es decir no ha precipitado), cuando está presente en una cantidad del 75% en moles, (o en otras variaciones el 80% en moles, o el 85% en moles, o el 90% en moles, o el 91% en moles, o el 92% en moles, o el 93% en moles, o el 94% en moles, o el 95% en moles) en la mezcla de reactivos, expresándose dicha cantidad como la cantidad de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno con respecto a la cantidad inicial de reactivo de cloruro de tereftaloilo que se introdujo.

35 Preferiblemente, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente en una concentración en peso de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno que es mayor en al menos el 5% (o en otras variaciones en al menos el 10%, o el 15%, o el 20%, o el 25%, o el 30%, o el 35%, o el 40%) que el límite de saturación del complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis, durante parte de la etapa de reacción, y por ejemplo durante al menos 5 minutos, o al menos 10 minutos, o al menos 15 minutos, o al menos 20 minutos, o al menos 30 minutos, o al menos 40 minutos, o al menos 1 hora.

Preferiblemente, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente (sin precipitación) en una concentración de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno de más del 5% en peso, o más del 10% en peso, o más del 15% en peso, o más del 20% en peso, o más del 25% en peso, o más del 30% en peso, o más del 35% en peso, o más del 40% en peso, o más de 50% en peso, durante parte de la etapa de reacción.

45 Con el fin de llevar a cabo la invención y mantener la concentración del complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno-ácido de Lewis disuelto en el disolvente por encima del límite de saturación, debe evitarse o al menos retrasar la nucleación del precipitado. Pueden tomarse varias medidas a este respecto, de manera no limitativa.

50 En primer lugar, las paredes internas del reactor (que están en contacto con la mezcla de reactivos) deben tener una rugosidad superficial baja. Preferiblemente, la rugosidad superficial Ra (tal como se define en la norma ISO 4287) de las paredes debe ser menos de 2 µm, o menos de 1 µm, o menos de 0,8 µm, o menos de 0,5 µm, o menos de 0,2 µm.

De manera similar, es preferible que todas las superficies de los equipos en contacto con la mezcla de reactivos durante la etapa de reacción, tal como las superficies de un impulsor (si las hay) o las superficies internas de un circuito de recirculación, también tengan una rugosidad de menos de 2 µm, o menos de 1 µm, o menos de 0,8 µm, o menos de 0,5 µm, o menos de 0,2 µm.

En segundo lugar, el método puede comprender una etapa preliminar de lavado del reactor, con el fin de eliminar todos los residuos sólidos, tales como partículas de polvo o partículas de producto residual de una reacción previa, antes de proporcionar la mezcla de reactivos en el reactor. Como ejemplo, esto puede lograrse pulverizando o chorreando un líquido o un sólido o una suspensión sobre la pared del reactor, preferiblemente el disolvente de reacción, o llenando el reactor con un líquido o una suspensión con agitación, o mediante cualquier acción mecánica.

En tercer lugar, el método puede comprender una etapa de eliminación de partículas sólidas de la mezcla de reactivos, o bien antes del inicio de la etapa de reacción o bien durante la etapa de reacción, tal como por filtración (incluyendo por ejemplo ultrafiltración).

En cuarto lugar, las condiciones (en particular la intensidad) de agitación durante la etapa de reacción pueden seleccionarse de tal manera que la tensión de cizalladura promedio (calculado como el producto $K_{mo} \times N$ donde K_{mo} es la constante de Metzner-Otto para los impulsores utilizados y N es la frecuencia de rotación) para la mezcla de reactivos permanezca por debajo de 100 s^{-1} , preferiblemente por debajo de 50 s^{-1} , más preferiblemente por debajo de 25 s^{-1} , incluso más preferiblemente por debajo de 20 s^{-1} durante al menos parte de la etapa de reacción, y más particularmente durante la parte de la etapa de reacción cuando la concentración del complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis disuelto en el disolvente está por encima del límite de saturación (tal como durante el último 5%, o el último 10%, o el último 15%, o el último 20%, o el último 25%, o el último 30%, o el último 35%, o el último 40%, o el último 45%, o el último 50% de la etapa de reacción, con respecto a la duración global de la etapa de reacción).

La reacción en juego es exotérmica. Preferiblemente, se proporciona un sistema de control de temperatura, con el fin de controlar la temperatura de la mezcla de reactivos en el reactor, en particular durante y después de la adición del ácido de Lewis. El sistema de control de temperatura puede comprender en particular un sensor de temperatura dentro del reactor y puede configurarse para enfriar y/o para calentar la mezcla de reactivos. Preferiblemente, está configurado al menos para enfriar la mezcla de reactivos.

Los dispositivos para calentar y/o enfriar la mezcla de reactivos pueden incluir un intercambiador de calor dentro del reactor o en un circuito de recirculación, o un circuito de fluidos de intercambio de calor en la camisa del reactor.

Cuando la temperatura de la mezcla de reactivos aumenta durante la etapa de añadir el ácido de Lewis, esto puede lograrse de tres maneras diferentes:

- calentando la mezcla de reactivos (al mismo tiempo que preferiblemente también se controla la velocidad de adición del ácido de Lewis, para lograr un aumento específico de la temperatura);
- simplemente controlando la velocidad de adición del ácido de Lewis para lograr un aumento específico de la temperatura, sin proporcionar enfriamiento o calentamiento externo; o
- enfriando la mezcla de reactivos, al mismo tiempo que también se controla la velocidad de adición del ácido de Lewis, para lograr un aumento específico de la temperatura.

Según una realización preferida, la mezcla de reactivos se enfría durante y posiblemente también después de la etapa de añadir el ácido de Lewis, con el fin de evitar un aumento excesivamente grande o rápido de la temperatura de la mezcla de reactivos a medida que los reactivos comienzan a reaccionar entre sí.

Preferiblemente, la temperatura de la mezcla de reactivos es mayor de 5°C durante al menos parte de la etapa de añadir el ácido de Lewis a la mezcla de reactivos. En variaciones particulares de la invención, la temperatura de la mezcla de reactivos es de al menos 10°C , o al menos 15°C , o al menos 20°C , o al menos 25°C , o al menos 30°C , o al menos 35°C , o al menos 40°C , o al menos 45°C , o al menos 50°C , o al menos 55°C , o al menos 60°C , durante al menos parte de la etapa de añadir el ácido de Lewis a la mezcla de reactivos.

Cabe señalar que, cuando la temperatura es más alta, el límite de saturación del complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis también es más alto, de modo que es útil una temperatura relativamente alta durante al menos parte de la etapa de reacción para prevenir o retrasar la precipitación no deseada del complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis.

Además, se ha encontrado sorprendentemente que llevar a cabo la etapa de reacción a una temperatura relativamente alta, da como resultado un aumento del rendimiento de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno, sin ningún aumento significativo del nivel de impurezas de subproductos tales como moléculas que contienen resto de xantidrol.

Por otro lado, la temperatura durante la etapa de añadir el ácido de Lewis a la mezcla de reactivos debe permanecer preferiblemente por debajo de un determinado umbral con el fin de evitar cualquier polimerización significativa de los reactivos a un polímero de PEKK.

Además, la temperatura durante la etapa de añadir el ácido de Lewis a la mezcla de reactivos debe permanecer por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente.

Es posible hacer funcionar el reactor de manera presurizada para que la temperatura en el reactor pueda alcanzar un valor más alto sin provocar que ebullicione el disolvente. En este caso, la presión en el reactor puede variar de desde 1 bar (presión atmosférica) hasta 6 bar, preferiblemente desde 1,5 bar hasta 3 bar.

Alternativa, y preferiblemente, la reacción se realiza a presión atmosférica.

- 5 Según algunas variantes de la invención, la temperatura de la mezcla de reactivos no sobrepasa 100°C, preferiblemente 90°C, más preferiblemente 80°C, incluso más preferiblemente 70°C, durante la etapa de adición del ácido de Lewis.

Se cree que es más crítico que la temperatura de la mezcla de reactivos sea relativamente alta al final de la etapa de adición del ácido de Lewis que al comienzo de esta etapa, con el fin de lograr los efectos ventajosos de la invención.

- 10 Por consiguiente, en algunas variantes de la invención, una vez que se ha añadido el 90% en peso de ácido de Lewis a la mezcla de reactivos (con respecto a el peso total de ácido de Lewis añadido a la mezcla de reactivos), se prefiere que la temperatura de la mezcla de reactivos sea de y permanezca en al menos 5°C, preferiblemente al menos 10°C, o al menos 15°C, o al menos 20°C, o al menos 25°C, o al menos 30°C, o al menos 35°C, o al menos 40°C, o al menos 45°C, o al menos 50°C, o al menos 55°C, o al menos 60°C, durante el resto del etapa de adición del ácido de Lewis a la mezcla de reactivos.

- 15 En algunas variantes de la invención, una vez que se ha añadido el 75% en peso del ácido de Lewis a la mezcla de reactivos (con respecto a el peso total de ácido de Lewis añadido a la mezcla de reactivos), se prefiere que la temperatura de la mezcla de reactivos sea de y permanezca en al menos 5°C, preferiblemente al menos 10°C, o al menos 15°C, o al menos 20°C, o al menos 25°C, o al menos 30°C, o al menos 35°C, o al menos 40°C, o al menos 45°C, o al menos 50°C, o al menos 55°C, o al menos 60°C, durante el resto del etapa de adición del ácido de Lewis a la mezcla de reactivos.

- 20 En algunas variantes de la invención, una vez que se ha añadido el 50% en peso del ácido de Lewis a la mezcla de reactivos (con respecto a el peso total de ácido de Lewis añadido a la mezcla de reactivos), se prefiere que la temperatura de la mezcla de reactivos sea de y permanezca en al menos 5°C, preferiblemente al menos 10°C, o al menos 15°C, o al menos 20°C, o al menos 25°C, o al menos 30°C, o al menos 35°C, o al menos 40°C, o al menos 45°C, o al menos 50°C, o al menos 55°C, o al menos 60°C, durante el resto del etapa de adición del ácido de Lewis a la mezcla de reactivos.

- 25 En algunas variantes de la invención, una vez que se ha añadido el 20% en peso del ácido de Lewis a la mezcla de reactivos (con respecto a el peso total de ácido de Lewis añadido a la mezcla de reactivos), se prefiere que la temperatura de la mezcla de reactivos sea de y permanezca en al menos 5°C, preferiblemente al menos 10°C, o al menos 15°C, o al menos 20°C, o al menos 25°C, o al menos 30°C, o al menos 35°C, o al menos 40°C, o al menos 45°C, o al menos 50°C, o al menos 55°C, o al menos 60°C, durante el resto del etapa de adición del ácido de Lewis a la mezcla de reactivos.

- 30 La temperatura de la mezcla de reactivos puede permanecer constante durante la etapa de añadir el ácido de Lewis. Alternativamente, puede variar durante esta etapa.

35 Por "*temperatura inicial*" quiere decirse la temperatura de la mezcla de reactivos al comienzo de la etapa de adición del ácido de Lewis, es decir, a medida que se añaden las primeras moléculas de ácido de Lewis a la mezcla de reactivos.

- 40 Por "*temperatura final*" quiere decirse la temperatura de la mezcla de reactivos al final de la etapa de adición del ácido de Lewis, es decir, a medida que se añaden las últimas moléculas de ácido de Lewis a la mezcla de reactivos.

- 45 La temperatura inicial de la mezcla de reactivos puede variar de por ejemplo desde -30°C hasta 80°C. En algunas variaciones, la temperatura inicial de la mezcla de reactivos es de desde -30 hasta -25°C; o desde -25 hasta -20°C; o desde -20 hasta -15°C; o desde -15 hasta -10°C; o desde -10 hasta -5°C; o desde -5 hasta -0°C; o desde 0 hasta 5°C; o desde 5 hasta 10°C; o desde 10 hasta 15°C; o desde 15 hasta 20°C; o desde 20 hasta 25°C; o desde 25 hasta 30°C; o desde 30 hasta 35°C; o desde 35 hasta 40°C; o desde 40 hasta 45°C; o desde 45 hasta 50°C; o desde 50 hasta 55°C; o desde 55 hasta 60°C; o desde 60 hasta 65°C; o desde 65 hasta 70°C; o desde 70 hasta 75°C; o desde 75 hasta 80°C. Se prefieren intervalos de desde 0 hasta 80°C, más particularmente desde 20 hasta 50°C.

- 50 La temperatura final de la mezcla de reactivos puede oscilar por ejemplo entre 10°C y 80°C. En algunas variaciones, la temperatura final de la mezcla de reactivos es de desde 10 hasta 15°C; o desde 15 hasta 20°C; o desde 20 hasta 25°C; o desde 25 hasta 30°C; o desde 30 hasta 35°C; o desde 35 hasta 40°C; o desde 40 hasta 45°C; o desde 45 hasta 50°C; o desde 50 hasta 55°C; o desde 55 hasta 60°C; o desde 60 hasta 65°C; o desde 65 hasta 70°C; o desde 70 hasta 75°C; o desde 75 hasta 80°C. Se prefieren intervalos de desde 30 hasta 80°C, y más particularmente desde 40 a 70°C, incluso más particularmente desde 45 hasta 60°C. En algunas variaciones, la temperatura final es de al menos 30°C, preferiblemente al menos 40°C, más preferiblemente al menos 45°C y lo más preferiblemente al menos 50°C.

En algunas variaciones, la temperatura de la mezcla de reactivos disminuye durante la etapa de añadir el ácido de Lewis, es decir, la temperatura final es menor que la temperatura inicial.

En variaciones preferidas, la temperatura de la mezcla de reactivos aumenta durante la etapa de añadir el ácido de Lewis, es decir, la temperatura final es mayor que la temperatura inicial.

- 5 En algunas realizaciones, la diferencia de temperatura ΔT entre la temperatura final y la temperatura inicial es de desde 5 hasta 60°C, preferiblemente desde 10 hasta 50°C, más preferiblemente desde 20 hasta 40°C.

10 En algunas variaciones de la invención, el aumento de temperatura es monótono, es decir, no hay disminución transitoria de la temperatura durante toda la etapa de adición del ácido de Lewis. Por otro lado, son posibles variaciones o fluctuaciones transitorias de temperatura en algunas realizaciones, especialmente debido a la naturaleza no instantánea del control de la temperatura.

15 En algunas variaciones, la temperatura de la mezcla de reactivos aumenta de manera continua desde la temperatura inicial hasta la temperatura final. Alternativamente, la temperatura de la mezcla de reactivos puede comprender una o más fases de aumento y una fase más de meseta durante la etapa de añadir el ácido de Lewis. En particular, la temperatura de la mezcla de reactivos puede aumentar inicialmente durante una primera parte de la etapa de añadir el ácido de Lewis, desde la temperatura inicial hasta la temperatura final, y luego estabilizarse a la temperatura final durante una segunda parte de la etapa de adición del ácido de Lewis. En este caso, la temperatura de meseta puede establecerse con una precisión de por ejemplo +/- 5°C, o +/- 2°C, o +/- 1°C.

20 No hay limitación en cuanto a la temperatura de la mezcla de reactivos durante la etapa opcional de mantener la mezcla de reactivos, después de la adición del ácido de Lewis. En algunas variaciones de la invención, la temperatura de la mezcla se mantiene a la temperatura final descrita anteriormente. En otras variaciones, aumenta o disminuye con respecto a la temperatura final.

El método de la invención comprende ventajosamente una o más etapas (después de la etapa de reacción) para purificar 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno de la mezcla producto, y en particular del disolvente, catalizador y reactivos sin reaccionar, así como subproductos. La purificación puede comprender las etapas de:

- 25
- mezclar la mezcla producto con un disolvente prótico para proporcionar una suspensión del producto;
 - separar 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno de la suspensión del producto, preferiblemente por filtración y lavado.

30 El disolvente prótico utilizado para elaborar la suspensión del producto se selecciona ventajosamente de modo que el 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno tiende a precipitar fácilmente. A modo de ejemplo, puede usarse metanol como disolvente prótico.

El producto deseado puede recuperarse de la suspensión del producto por filtración. Si es necesario, el producto puede lavarse, preferiblemente con un disolvente prótico como metanol, y filtrarse de nuevo, una o varias veces. El lavado puede realizarse, por ejemplo, volviendo a suspender el producto en el disolvente.

35 El 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno obtenido según la invención puede usarse posteriormente para realizar una reacción de polimerización para elaborar un polímero de PEKK.

Con el fin de elaborar el polímero de PEKK, se hace reaccionar 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno con al menos un cloruro de acilo aromático difuncional.

El cloruro de acilo aromático difuncional puede incluir en particular cloruro de tereftaloilo, cloruro de isoftaloilo y más preferiblemente una mezcla de cloruro de tereftaloilo y cloruro de isoftaloilo.

40 La reacción se implementa preferiblemente en un disolvente. El disolvente es preferiblemente un disolvente no prótico, que puede seleccionarse en particular de cloruro de metileno, disulfuro de carbono, orto-diclorobenceno, meta-diclorobenceno, para-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, 1,2,3-triclorobenceno, orto-difluorobenceno, 1,2-dicloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, tetracloroetileno, diclorometano, nitrobenzoceno y mezclas de los mismos.

La reacción se implementa preferiblemente en presencia de un ácido de Lewis como catalizador.

45 Los ácidos de Lewis que pueden usarse incluyen, por ejemplo, tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, pentacloruro de antimonio, pentafluoruro de antimonio, tricloruro de indio, tricloruro de galio, tricloruro de boro, trifluoruro de boro, cloruro de zinc, cloruro férrico, cloruro estánnico, tetracloruro de titanio y pentacloruro de molibdeno. Se prefieren tricloruro de aluminio, tricloruro de boro, tribromuro de aluminio, tetracloruro de titanio, pentacloruro de antimonio, cloruro férrico, tricloruro de galio y pentacloruro de molibdeno. Se prefiere particularmente tricloruro de aluminio.

50

La polimerización puede implementarse en el mismo reactor que el utilizado para la producción de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno. Pero se implementa más preferiblemente en uno o más reactores.

La polimerización puede llevarse a cabo a una temperatura que oscila entre por ejemplo 50 y 120°C.

El método de elaborar el polímero de PEKK de manera ventajosa también comprende una o más etapas para purificar el polímero de PEKK, tales como las etapas de:

- 5 – mezclar la mezcla que contiene el polímero de PEKK con un disolvente prótico para proporcionar una suspensión de PEKK;
- separar el polímero de PEKK de la suspensión de PEKK, preferiblemente por filtración y lavado.

El disolvente prótico utilizado para hacer la suspensión de PEKK puede ser por ejemplo metanol

10 El polímero de PEKK puede recuperarse luego de la suspensión de PEKK por filtración. Si es necesario, el polímero puede lavarse, preferiblemente con un disolvente prótico tal como metanol, y filtrarse de nuevo, una o varias veces. El lavado puede realizarse, por ejemplo, volviendo a suspender el polímero en el disolvente.

Ejemplo

El siguiente ejemplo ilustra la invención sin limitarla.

15 En un reactor de 2 L equipado con un agitador mecánico, con una entrada de nitrógeno y salida que conduce a un sistema depurador, se introdujeron 1470 g de orto-diclorobenceno, 92,7 g de cloruro de tereftaloilo y 233 g de difenilóxido.

20 Después de la solubilización completa, se ajustó la temperatura de la mezcla a 25°C. Mientras se mantenía la temperatura a 25°C, se añadieron lentamente 198 g de AlCl_3 a la mezcla de reactivos. Después de completar la adición del AlCl_3 , la mezcla se mantuvo agitada a 25°C durante 3 horas para terminar la reacción. Luego se tomó una muestra, se extinguió en metanol y se analizó con $^1\text{H NMR}$. La composición molar relativa se calculó en base a los picos característicos de cada impureza formada a partir de cloruro de tereftaloilo.

25 Se realizaron quince ensayos análogos diferentes. En la figura 3 se muestran la concentración molar de cloruro de 4-(4-fenoxibenzoil)benzoilo y las correspondientes impurezas de ácido carboxílico y éster (con respecto a la cantidad inicial de cloruro de tereftaloilo introducido). En los ensayos 1-9 (ensayos comparativos), se produjo precipitación durante la etapa de reacción. En los ensayos 10-15 (según la invención), no se produjo precipitación durante la etapa de reacción incluso después de que la concentración de complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzoil-ácido de Lewis en el disolvente sobrepasara el límite de saturación, dando como resultado un rendimiento global de la síntesis mucho mejor. En los quince ensayos, el contenido molar de las impurezas que contienen resto xantidrol (con respecto a la cantidad inicial de cloruro de tereftaloilo introducido) fue relativamente constante, entre el 4,3% y el 5,1%.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno, que comprende:
 - proporcionar una mezcla de reactivos que comprende cloruro de tereftaloilo, difenil éter y un ácido de Lewis en un disolvente;
- 5 - hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter, para obtener una mezcla producto que comprende un complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis;

en donde el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente a una concentración en peso de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno en el disolvente que es mayor que el límite de saturación del complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis durante al menos parte de la etapa de hacer
- 10 reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente a una concentración en peso de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno que es mayor en al menos el 5%, preferiblemente en al menos el 10%, más preferiblemente en al menos el 20%, que el límite de saturación del complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis, durante parte de la etapa de hacer
- 15 reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente a una concentración en peso de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno de más del 5% en peso, preferiblemente más del 10% en peso, más preferiblemente más del 15% en peso, y lo más preferiblemente más del 30% en peso, durante parte de la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter.
- 20 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente durante al menos el 75%, preferiblemente al menos el 90%, más preferiblemente al menos el 95 % de la duración de la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter, y lo más preferiblemente durante la totalidad de la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter.
- 25 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente cuando una cantidad de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno del 75% en moles, con respecto a la cantidad inicial de cloruro de tereftaloilo, está presente en la mezcla de reactivos; preferiblemente, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente cuando una cantidad de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno del 80% en moles, con respecto a la cantidad inicial de cloruro de tereftaloilo, está presente en la mezcla de reactivos; más preferiblemente, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente cuando una cantidad de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno del 85% en moles, con respecto a la cantidad inicial de cloruro de tereftaloilo, está presente en la mezcla de reactivos; y lo más preferiblemente, el complejo de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno-ácido de Lewis se disuelve en el disolvente cuando una cantidad de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno del 90% en moles, con respecto a la cantidad inicial de cloruro de tereftaloilo, está presente en la mezcla de reactivos.
- 30 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter se realiza en un reactor, y en donde:
 - el reactor comprende paredes internas que tienen una rugosidad de menos de 1 μm , preferiblemente menos de
 - 40 0,2 μm ; y/o
 - el método comprende una etapa preliminar de lavado del reactor; y/o
 - el método comprende una etapa de eliminación de partículas sólidas de la mezcla de reactivos, antes o después de la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter; y/o
 - la tensión de cizalladura de la mezcla de reactivos permanece por debajo de 100 s^{-1} , preferiblemente por debajo de
 - 45 25 s^{-1} durante al menos parte de la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el ácido de Lewis es tricloruro de aluminio.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la temperatura de la mezcla de reactivos es de al menos 5°C, preferiblemente al menos 15°C o al menos 25°C o al menos 35°C o al menos 45°C durante al menos parte de la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter.
- 50 9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el ácido de Lewis se añade progresivamente a una mezcla de cloruro de tereftaloilo y difenil éter en el disolvente, y la temperatura de la mezcla de reactivos es de al menos 30°C, preferiblemente al menos 40°C y más preferiblemente al menos 45°C, después de que se ha añadido el 30% en peso de ácido de Lewis, con respecto al peso total de ácido de Lewis.

10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la temperatura de la mezcla de reactivos aumenta durante la etapa de hacer reaccionar cloruro de tereftaloilo con difenil éter, desde una temperatura inicial hasta una temperatura final, y en donde, preferiblemente:
- la temperatura inicial es de desde 0°C hasta 80°C, más preferiblemente desde 30°C hasta 50°C, y/o
- 5 - la temperatura final es de al menos 30°C, más preferiblemente al menos 40°C, incluso más preferiblemente al menos 45°C y lo más preferiblemente al menos 50°C.
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el disolvente es orto-diclorobenceno.
12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas adicionales de:
- mezclar la mezcla producto con un disolvente prático para proporcionar una suspensión del producto;
- 10 - separar 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno de la suspensión del producto, preferiblemente por filtración y opcionalmente lavado.
13. Un método para elaborar un polímero de poliétercetonacetona, que comprende:
- fabricar 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno según el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12;
 - hacer reaccionar dicho 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno con al menos un cloruro de acilo aromático difuncional.

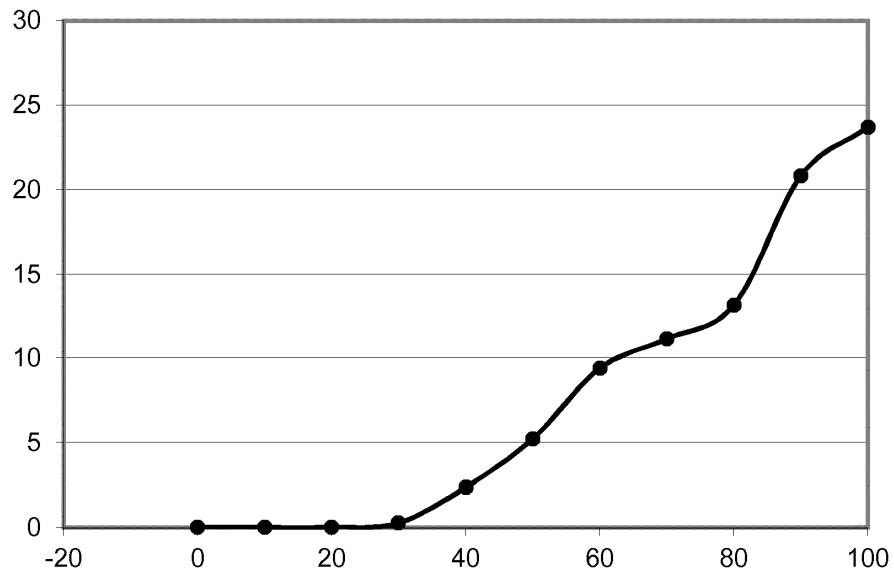


Fig. 1

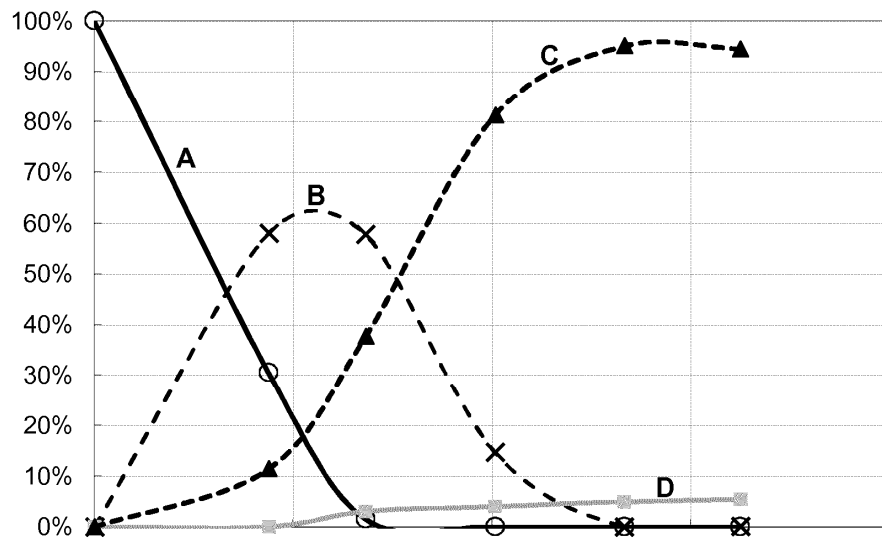


Fig. 2

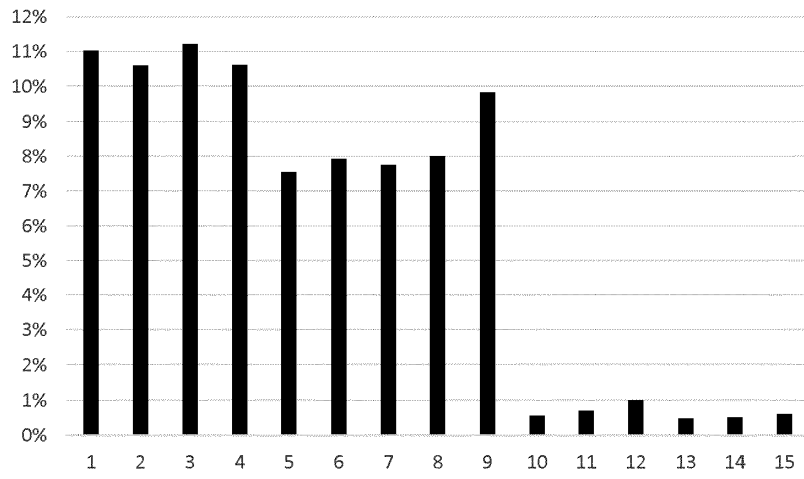


Fig. 3