



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 278 067**

51 Int. Cl.:
C08G 73/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02784398 .6**

86 Fecha de presentación : **04.11.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1458791**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2004**

54 Título: **Procedimientos para la fabricación de polieterimidas.**

30 Prioridad: **05.12.2001 US 683257**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2007

73 Titular/es: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**
1 River Road
Schenectady, New York 12345, US

72 Inventor/es: **Odle, Roy, Ray;**
Guggenheim, Thomas, Link;
Swatos, William, James y
Vollmer, Michael, J.

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

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).

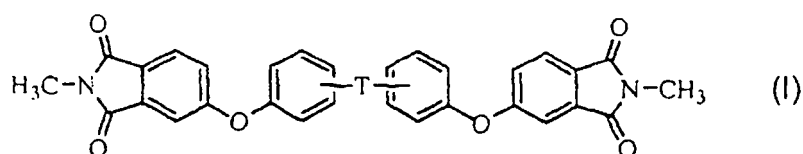
DESCRIPCIÓN

Procedimientos para la fabricación de polieterimidas.

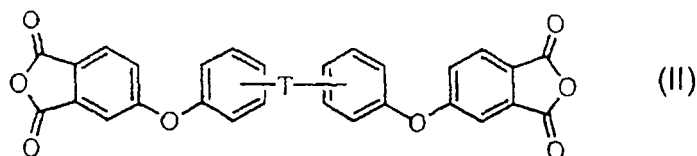
5 Antecedentes de la invención

Esta invención está relacionada con un procedimiento para la fabricación de polieterimidas. Más particularmente, se relaciona con un procedimiento para la fabricación de polieterimidas que elimina la necesidad de una etapa intermedia de nitración.

10 Las polieterimidas son plásticos de ingeniería de alta temperatura que tienen múltiples usos. Como se revela en las Patentes de EE.UU. Nos. 4.417.044; 4.599.429; 4.902.809 y 4.921.970, el presente proceso comercial para la síntesis de polieterimidas requiere nitración de N-metilftalimida para dar lugar a 4-nitro-N-metilftalimida. La nitración da por resultado a menudo la formación de subproductos, que se deben separar. En la siguiente etapa del proceso la 4-nitro-N-metilftalimida se trata con la sal disódica de un compuesto dihidroxilado, habitualmente un bisfenol tal como bisfenol A, para dar lugar a bisimida (I) que tienen la siguiente estructura general.



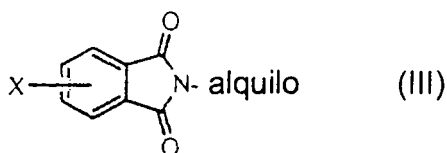
25 Las reacciones de desplazamiento adecuadas se revelan en la Patente de EE.UU. No. 4.257.953. El desplazamiento se revela también en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.132.423 y 5.872.294. La bisimida (I) se hace reaccionar posteriormente con anhídrido ftálico en una reacción de intercambio como se revela en las Patentes de EE.UU. Nos. 4.318.857; 4.329.291; 4.329.292; 4.329.496 y 4.340.545 para dar lugar a un dianhídrido (II):



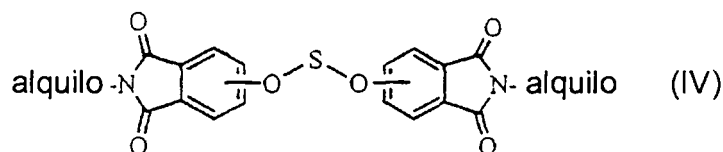
30 La reacción del dianhídrido (II) con una diamina da por resultado la polimerización a una polieterimida. Los procedimientos que mejoren o incluso eliminen cualquiera de las etapas precedentes darían por resultado en una síntesis mejorada de polieterimidas.

Breve descripción de la invención

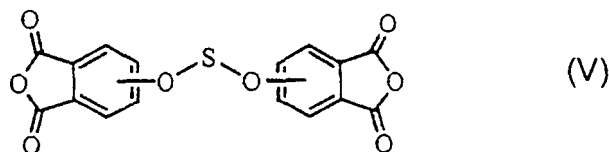
45 Un nuevo procedimiento para la síntesis de polieterimidas que elimina la etapa de nitración comprende la síntesis y reacción de una N-alquilftalimida sustituida (III)



55 con la sal disódica de un compuesto dihidroxilado tal como bisfenol para dar lugar a bisimida (IV)



La bisimida (IV) se somete posteriormente a transimidación para dar lugar al dianhídrido (V)



La transimidación se efectúa en presencia de un anhídrido ftálico sustituido, que da lugar a una N-alkilftalimida sustituida que corresponde al anhídrido ftálico sustituido como un subproducto. El subproducto N-alkilftalimida sustituida se puede reciclar posteriormente para su utilización en la formación de bisimida (IV).

En otra forma de realización, la transimidación se efectúa en presencia de anhídrido tetrahydroftálico sustituido en 4, que da lugar a una N-alkiltetrahydroftalimida sustituida en 4 como un subproducto. El subproducto N-alkiltetrahydroftalimida sustituida en 4 se puede convertir por aromatización de una N-alkilftalimida sustituida en 4, que se puede utilizar en la formación de bisimida (IV).

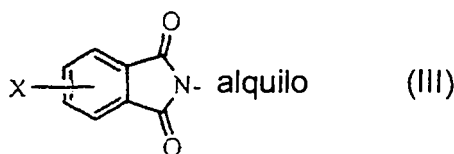
Finalmente, la reacción del dianhídrido (V) con una diamina (VI) que tiene la estructura



da lugar a polieterimidas. Esta ruta elimina la necesidad de la etapa intermedia de nitración requerida en anteriores técnicas de síntesis.

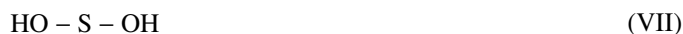
Descripción detallada de los formas de realización preferidas

Una ruta conveniente para la manufactura de polieterimidas comprende la síntesis y reacción de una N-alkilftalimida sustituida (III):

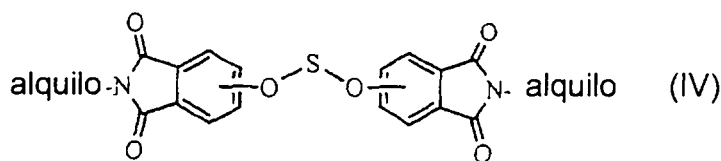


en la que el grupo alquilo es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de uno a aproximadamente 18 carbonos. Preferentemente, el grupo alquilo es un grupo metilo. El sustituyente (X) es un nitro, cloro, bromo o flúor en las posiciones 3- ó 4-. Las N-alkilftalimidas sustituidas se pueden obtener por el tratamiento del anhídrido ftálico sustituido correspondiente con una amina primaria que tiene la fórmula H_2N -alquilo mediante una reacción de fusión, por ejemplo por contacto de una amina primaria gaseosa tal como la metilamina con el anhídrido 4-haloftálico fundido. Los anhídridos haloftálicos se pueden obtener por aromatización de los anhídridos halotetrahydroftálicos correspondientes como se revela en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.233.054; 5.003.088, 5.059.697 y 4.978.760. Los anhídridos haloftálicos se pueden obtener por aromatización de los anhídridos halotetrahydroftálicos correspondientes en la presencia de un catalizador tal como un óxido de un metal de transición. Los anhídridos ftálicos sustituidos se pueden obtener por nitración de los anhídridos ftálicos como se muestra en la Patente de EE.UU. No. 5.155.234.

El desplazamiento del sustituyente de la N-alkilftalimida sustituida (III) se puede efectuar por tratamiento con una sal disódica de un compuesto dihidroxilado que tiene la fórmula (VII)



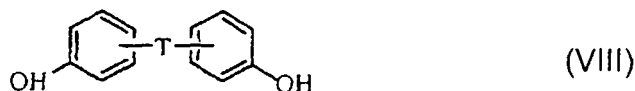
para dar lugar a la bisimida (IV).



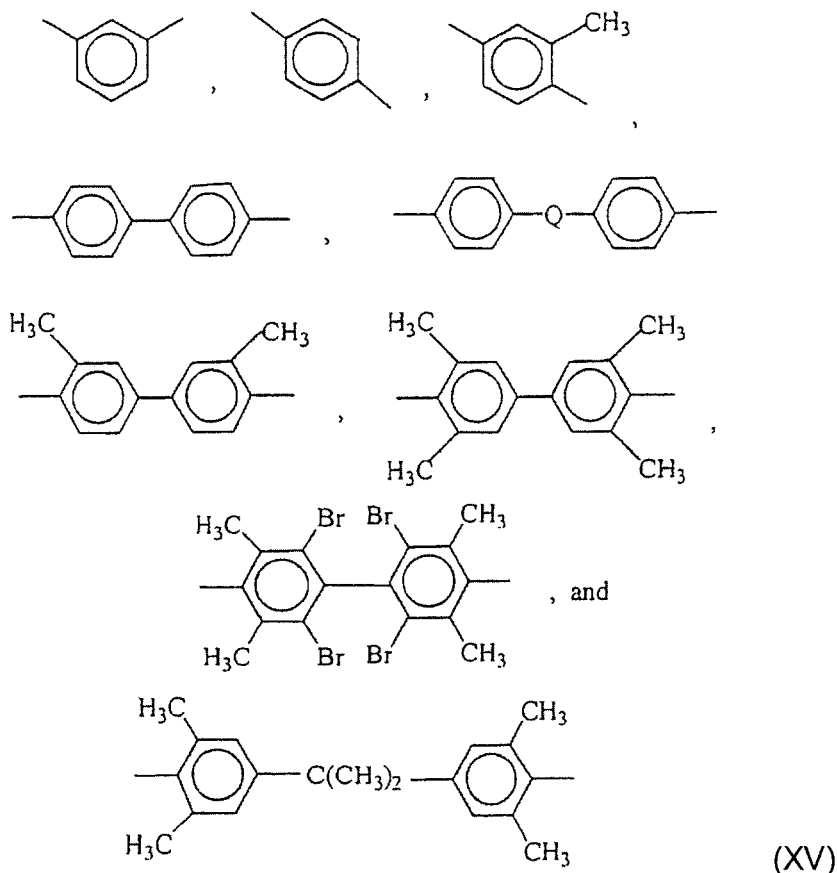
en la que S es un radical divalente, por ejemplo un grupo alquilenos de cadena lineal o ramificada que tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un grupo cicloalquilenos que tiene de aproximadamente 3 a

aproximadamente 20 átomos de carbono; o un grupo arileno que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y los derivados halogenados del mismo. Los grupos alquileo, cicloalquileo y arileno se puede sustituir adicionalmente con alquilo, alquilo halogenado, flúor, alcoxi, nitro, fenilo, fenoxi, arilo u otros grupos, con la condición de que estas sustituciones no interfieran con la síntesis o reacción. La reacción de desplazamiento entre el compuesto dihidroxilado y la N-alquilftalimida sustituida se puede realizar en un solvente inerte tal como tolueno, xileno, clorobenceno o diclorobenceno en la presencia de un catalizador de transferencia de fase tal como cloruro de hexaetilguanidinio a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 110 a aproximadamente 180°C como se muestra en la Patente de EE.UU. No. 5.132.423. El desplazamiento puede ocurrir también en fase fundida con la N-alquilftalimida sustituida.

Un compuesto dihidroxilado particularmente preferido es el bisfenol (VIII)



en el que T es un enlace sencillo unido a dos grupos arilo, o un radical divalente, por ejemplo un grupo alquileo de cadena sencilla o ramificada que tiene de aproximadamente uno a aproximadamente 20 átomos de carbono; un grupo cicloalquileo que tiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un grupo arileno que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y los derivados halogenados del mismo. Los grupos alquileo, cicloalquileo, y arileno se pueden sustituir adicionalmente por alquilo, alquilo halogenado, flúor, alcoxi, nitro, fenilo, fenoxi, arilo u otros grupos con la condición de que estas sustituciones no interfieran con la síntesis o reacción. T incluye adicionalmente grupos funcionales divalentes tales como sulfuro, carbonilo, sulfóxido y éter y los radicales divalentes de fórmula (XV)



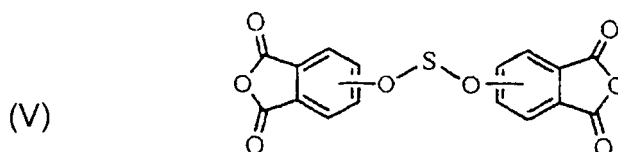
Ejemplos ilustrativos de bisfenoles de la fórmula (VIII) incluyen 2,2-bis-[4-hidroxifenil]propano; 4,4'-bis(4-hidroxifenil)difenil éter; 4,4'-bis(4-fenoxi)difenil sulfuro; 4,4'-bis(4-hidroxifenil)benzofenona; 4,4'-bis(4-hidroxifenil)difenil sulfona; 2,2-bis[4-(3-hidroxifenil)fenil]propano; 4,4'-bis(3-hidroxifenil)difenil éter; 4,4'-bis(3-hidroxifenil)difenil sulfuro; 4,4'-bis(3-hidroxifenil)benzofenona; 4,4'-bis(3-hidroxifenil)difenil sulfona; 4-(3-hidroxifenil)-4'-(4-hidroxifenil)difenil-2,2-propano; 4-(3-hidroxifenil)-4'-(4-hidroxifenil)difenil éter; 4-(3-hidroxifenil)-4'-(4-hidroxifenil)difenil sulfuro; 4-(3-hidroxifenil)-4'-(4-hidroxifenil) benzofenona, y 4-(hidroxifenil)-4'-(4-hidroxifenil)difenil sulfo-

na dianhidrido, así como varias mezclas de los mismos. Estos y otros bisfenoles y compuestos dihidroxilados se describen en las Patentes de EE.UU. Nos. 3.972.902 y 4.455.410.

La bisimida (IV) se trata con un anhídrido ftálico sustituido (IX)



vía transimidación para dar lugar a un dianhidrido (V)



en el que S es como se describió anteriormente. Los anhídridos ftálicos sustituidos adecuados tienen un grupo nitro, cloro, bromo o flúor en la posición 3 ó 4 aunque se prefieren los sustituyentes cloro y bromo. Se prefieren también las mezclas de isómeros estructurales por ejemplo una mezcla que comprende anhídrido 3-haloftálico y anhídrido 4-haloftálico. Sorprendentemente, las condiciones de reacción se pueden ajustar de forma que se minimice la formación de N-alkilamino-N-alkiltalimida (del desplazamiento del grupo halo con alquilamina), un subproducto altamente coloreado que puede dotar de un color no deseable al producto dianhídrido. Preferentemente, el IA del producto es menor que aproximadamente 25, y más preferentemente menor que aproximadamente 15, medido por el espectro UV del producto.

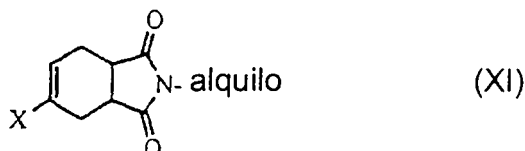
Un subproducto deseado de esta reacción es la N-alkiltalimida sustituida (III), que se puede aislar y utilizar para la reacción con un compuesto dihidroxilado (VII) como se describió anteriormente.

En una forma de realización alternativa, la transimidación de bisimida (IV) se efectúa en presencia de anhídrido tetrahydroftálico sustituido en 4 (X)



Son sustituyentes útiles nitro, cloro, flúor y bromo. Se prefieren los sustituyentes cloro y bromo. El anhídrido tetrahydroftálico sustituido en 4 (X) está disponible por la condensación de Diels-Alder del anhídrido dienófilo maleico con el 1,3 butadieno sustituido en 2. Las condiciones para esta reacción se conocen en la literatura química.

El subproducto de esta transimidación es una N-alkiltetrahydroftalimida sustituida en 4 (XI)



la N-alkiltetrahydroftalimida sustituida en 4 (XI) se puede convertir por aromatización en N-alkiltalimida sustituida en 4, que se puede utilizar en la reacción de desplazamiento con el compuesto dihidroxilado como se describió anteriormente. La aromatización se puede llevar a cabo por cualquier procedimiento conocido en la técnica tal como aquellos descritos por las Patentes de EE.UU. Nos. 5.233.054; 5.003.088; 5.059.697 y 4.978.760. Alternativamente, la aromatización se puede llevar a cabo en presencia de un óxido de un metal de transición como catalizador tal como el óxido de vanadio (V₂O₅) a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 250°C a aproximadamente 270°C.

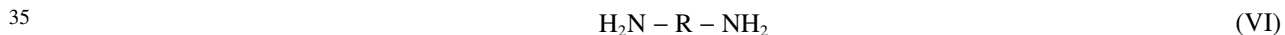
La transimidación con cualquiera de los anhídridos ftálicos sustituidos (IX) o con anhídrido tetrahydroftálico sustituido en 4 (X) se puede realizar en un solvente inerte tal como agua en presencia de una base tal como trietilamina

a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 250°C, y preferentemente en el intervalo de aproximadamente 160 a aproximadamente 180°C. Por ejemplo, la transimidación se efectúa por reacción de bisimida (IV) con un exceso molar de 6-7 veces de anhídrido ftálico sustituido (IX) o de anhídrido tetrahidroftálico sustituido en 4 (X) en agua en presencia de al menos un mol de una base, por ej. trietilamina, por mol de anhídrido a aproximadamente 170° durante aproximadamente de 1 a 2 horas.

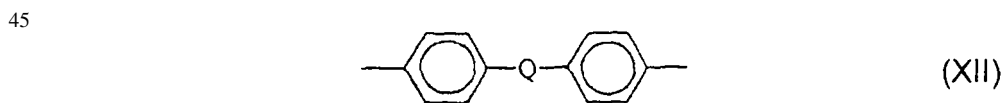
Preferentemente la mezcla de reacción acuosa posteriormente se extrae continuamente en una columna rellena con un solvente orgánico, por ej. tolueno, que contiene una base tal como la trietilamina para eliminar la bisimida (IV) no convertida y la N-alquilftalimida sustituida (III) o la N-alquiltetrahidroftalimida sustituida en 4 (XI) formadas. La transimidación puede continuar en la columna. El eluyente acuoso de la columna contiene el tetraácido del dianhídrido (V) y el diácido ftálico sustituido, ambos presentes como sales de una base conjugada. La solución acuosa se alimenta a un recipiente de destilación instantánea en el que se elimina la mayoría del agua y parte de la base. Las colas de este recipiente alimentan un evaporador, con arrastre de película en vacío en el que las sales de una base conjugada se rompen para liberar la base con el concomitante cierre del anillo de diácidos y tetraácidos en anhídrido y dianhídrido. El agua, la base y el anhídrido ftálico sustituido o el anhídrido tetrahidroftálico sustituido en 4 se toman de la parte superior. El dianhídrido se aísla como un líquido fundido del fondo del evaporador de película limpia. La base, el agua y el anhídrido ftálico sustituido o el anhídrido tetrahidroftálico sustituido en 4 del recipiente de destilación instantánea y del evaporador de película limpia se reciclan de nuevo en un reactor de intercambio.

Preferentemente, el eluyente orgánico del proceso de extracción alimenta un recipiente de destilación instantánea en el que el solvente y la base se eliminan de los orgánicos más pesados. Estos productos de cabecera se reciclan de nuevo al fondo de la columna de intercambio. Las colas de este recipiente de destilación instantánea alimentan otro recipiente de destilación instantánea en el que la N-alquilftalimida sustituida, cuando está presente, (o la N-alquiltetrahidroftalimida sustituida en 4) se (III) toma de la parte superior. La N-alquilftalimida sustituida se puede purificar posteriormente antes de reutilizarse en una reacción de desplazamiento. Cuando la N-alquiltetrahidroftalimida sustituida en 4 está presente se debe convertir primero mediante aromatización en N-alquilftalimida sustituida en 4 y usar posteriormente en la reacción de desplazamiento. El fondo del recipiente de destilación instantánea contiene principalmente bisimida (IV) reciclada, imida-anhídrido (bisimida en la que sólo una de las imidas se ha convertido a anhídrido), y parte de la N-alquilftalimida sustituida (III) o la N-alquilftalimida sustituida en 4. Estos se pueden reciclar de nuevo en un reactor de intercambio.

El dianhídrido (V) se puede hacer reaccionar posteriormente con diamina (VI) para dar lugar a polieterimidas. La diamina (VI) tiene la estructura



en la que R en la fórmula (VI) incluye, pero no se limita a, radicales orgánicos divalentes sustituidos o no sustituidos tales como: (a) radicales de hidrocarburos aromáticos que tienen de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono y los derivados halogenados del mismo; (b) radicales alquileo de cadena lineal o ramificada que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (c) radicales cicloalquileo que tienen de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o (d) radicales divalentes que tienen la fórmula general (XII)



en la que Q incluye, pero no se limita a divalente, un resto divalente seleccionado entre el grupo constituido por -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, C_yH_{2k}- (y que es un número entero de 1 a 5), y los derivados halogenados del mismo, que incluyen grupos perfluoroalquileo.

Se puede emplear cualquier compuesto diamino. Ejemplos de compuestos adecuados son etilendiamina, propilendiamina, trimetilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, hexametildiamina, heptametildiamina, octametildiamina, nonametildiamina, decametildiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,18-octadecanodiamina, 3-metilheptametildiamina, 4,4-dimetilheptametildiamina, 4-metilnonametildiamina, 5-metilnonametildiamina, 2,5-dimetilhexametildiamina, 2,5-dimetilheptametildiamina, 2,2-dimetilpropilendiamina, N-metil-bis(3-aminopropil)amina, 3-metoxihexametilendiamina, 1,2-bis(3-amino-propoxi)etano, bis(3-aminopropil)sulfuro, 1,4-ciclohexanodiamina, bis-(4-aminociclohexil)metano, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, m-xililendiamina, p-xililendiamina, 2-metil-4,6-dietil-1,3-fenilen-diamina, 5-metil-4,6-dietil-1,3-fenilen-diamina, bencidina, 3,3'-dimetilbencidina, 3,3'-dimetoxibencidina, 1,5-diaminonaftaleno, bis(4-aminofenil)metano, bis(2-cloro-4-amino-3,5-dietilfenil)metano, bis(4-aminofenil)propano, 2,4-bis(b-amino-t-butil)tolueno, bis(p-b-amino-t-butilfenil)éter, bis(p-b-metil-o-aminofenil)benceno, bis(p-b-metil-o-aminopentil)benceno, 1,3-diamino-4-isopropilbenceno, bis(4-aminofenil)sulfuro, bis(4-aminofenil)sulfona, bis(4-aminofenil)éter y 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxano. También pueden estar presentes mezclas de estos compuestos. Los compuestos diamino preferidos son diaminas aromáticas, especialmente m- y p-fenilendiamina y mezclas de los mismos.

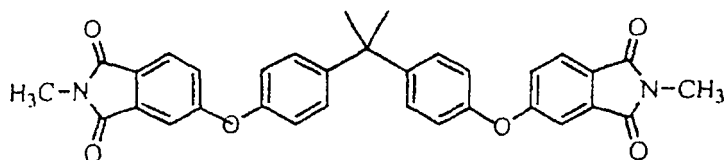
La invención se describe adicionalmente por los siguientes ejemplos no limitantes:

Ejemplos

Las reacciones de transimidación (intercambio) se realizaron por lotes en un aparato de Parr de 600 ml de capacidad con dos ventanas alargadas de cuarzo en las caras opuestas del recipiente, equipado con un revestimiento de vidrio, un dispositivo de mecanismo magnético refrigerado por agua (modificado de forma que todas las superficies de contacto eran de Teflon) que tenía velocidad controlada y una camisa de calentamiento controlada por un controlador de temperatura. Un termopar se fijó a uno de los terminales de la cabeza del reactor, otro terminal se fijó con un disco de ruptura a 4,69 MPa (estimado a 170°C), y otro terminal se fijó con un tubo de inmersión (3,18 mm de acero inoxidable 316) a lo largo del fondo del reactor. El terminal del tubo de inmersión se utilizó para la manipulación de la fase acuosa, la introducción de la fase orgánica en el reactor y para el mantenimiento de la presión durante el proceso de extracción. Un acoplamiento de volumen cero se conectó a una línea de nitrógeno equipada con un indicador de presión, a 4,0 MPa (580 psi) con una válvula de escape por resorte, y con válvulas de aguja apropiadas para purgar y colocar el reactor bajo una atmósfera inerte, por ej. nitrógeno.

Un segundo aparato de Parr de 2 litros, equipado con un agitador magnético refrigerado por agua, un termopar y un tubo de inmersión se utilizó para la mezcla previa del anhídrido, trietilamina y agua. La conexión desde el Parr de 2 litros al Parr de 600 ml era de 6,35 mm de acero inoxidable 316 envuelto con cinta aislante y aislado. La temperatura del recipiente se controló a 190°C.

Un procedimiento experimental típico es como sigue. Se cargó bisimida triturada finamente (XIII)



(XIII)

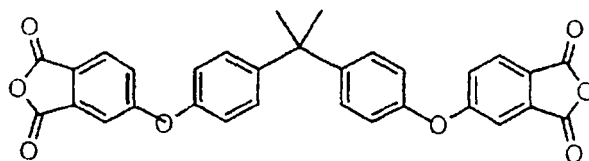
(generalmente 25,7 g) en el Parr de 600 ml, y después de reemplazar la atmósfera con nitrógeno, la temperatura del Parr se elevó a 170°C. El contenido del recipiente se aisló con válvulas de aguja y se agitó. El segundo Parr de 2 litros se cargó con una mezcla acuosa de anhídrido ftálico o anhídrido 4-cloroftálico, trietilamina (TEA) y agua, y cualquier anhídrido adicional (generalmente 320 gramos de solución acuosa que comprenden 19,8% de anhídrido, 17,9% de trietilamina, ajustado con agua, 5,5 gramos de anhídrido adicional). El agua se desgaseificó con nitrógeno o helio antes de la adición de anhídrido 4-cloroftálico, que se siguió por la adición de trietilamina. El contenido del recipiente se aisló utilizando válvulas de aguja, colocadas bajo una atmósfera inerte y posteriormente se calentó a 180°C. La presión aumentó típicamente a 1,31 MPa.

El contenido del Parr de 2 litros se transfirió posteriormente al Parr de 600 ml con presión de nitrógeno, excepto aproximadamente 14 g que permanecieron en el segundo Parr. El contenido del Parr de 600 ml se mantuvo a 170°C. La mezcla de reacción se aclaró en 22 minutos. Se tomaron muestras de aproximadamente 2 ml de mezcla de reacción a través de un largo tubo de inmersión mientras se mantenía una atmósfera inerte. La temperatura del tubo de inmersión se mantuvo también a aproximadamente 180°C. Las muestras enfriadas se analizaron por espectroscopia infrarroja para determinar el porcentaje de intercambio.

Ejemplo 1

Transimidación por lotes con anhídrido 4-cloroftálico

Se hizo reaccionar anhídrido 4-cloroftálico, como se describió anteriormente a escala de laboratorio, con bisimida (XIII) en agua y en presencia de TEA, en el que la relación molar de anhídrido 4-cloroftálico: trietilamina: bisimida fue 7,7: 11,55: 1 a 7,3% de sólidos. Aproximadamente el 70% del intercambio ocurrió en una hora a 170°C hasta dar lugar finalmente a un producto dianhídrido (XIV)



(XIV)

ES 2 278 067 T3

El porcentaje de sólidos se definió como el peso del bisimida BPA (XIII) dividido por el peso total de la solución.

Ejemplo 2

5 Optimización de la transimidación utilizando anhídrido 4-cloroftálico

Se realizó una serie de reacciones de intercambio por lotes en laboratorio con el fin de definir los parámetros óptimos de operación para la transimidación utilizando anhídrido 4-cloroftálico (CIPA), y en particular para determinar la tasa de reacción y la relación molar de anhídrido 4-cloroftálico: bisimida (XIII) (BI) requeridos para alcanzar el 65-70% de intercambio. Las formulaciones se muestran en la Tabla 1, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

TABLA 1

No.	relación molar final CIPA: BI	relación molar final TEA : CIPA	relación molar CIPA:TEA: BI			% sólidos
1	5,2:1	1,0:1	5,2	5,1	1,0	14,2
3	6,3:1	1,0:1	6,3	6,0	1,0	12,3
5	5,7:1	1,5:1	5,7	8,6	1,0	10,0
10	7,7:1	1,5:1	7,7	11,5	1,0	7,6
12	8,6:1	1,5:1	8,6	12,9	1,0	6,9

TABLA 2

No Ejemplo	Porcentaje de intercambio con el tiempo (minutos)(determinado por IR)													
	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	150	160
1	1,0	3,3	7,6	15,8	24,9	33,5	40,3	45,2	49,6	53,3	54,4	56,0	ns*	ns
3	6,6	13,5	16,2	24,1	31,3	39,2	43,8	49,1	51,7	54,8	56,0	59,1	62,7	ns
5	37,7	53,0	58,3	61,7	62,5	62,8	62,4	63,0	62,7	62,7	62,6	62,7	ns	ns
10	51,1	62,0	66,7	62,2	68,9	67,1	68,9	69,2	69,1	69,4	69,2	69,6	ns	69,7
12	60,9	68,5	70,5	70,7	71,6	71,6	71,0	71,6	71,6	71,4	71,3	71,2	ns	71,4
* no muestreada														

Como se muestra en los datos anteriores, se requiere una relación molar de aproximadamente 6:1 de anhídrido a bisimida para alcanzar el 62,8% de intercambio en una hora, y se requiere una relación molar de 7,67:1 para alcanzar el 69,5% de intercambio en 70 minutos.

Ejemplo

Transimidación/extracción

Las reacciones de transimidación seguidas por extracción continua para aislar el producto dianhídrido se llevaron a cabo en un aparato similar al utilizado para la transimidación por lotes, excepto que el tubo de inmersión se extendía en sólo aproximadamente un tercio del interior del reactor, y el reactor se fijó adicionalmente con un tubo de acero inoxidable 316 de 3,18 mm que se extendía hasta el fondo del reactor. Este tubo se conectó con un sistema de cromatografía líquida de alta presión (HPLC) capaz de liberar 40 ml por minuto mediante una conducción de acero inoxidable 316 de 12,7 mm (1/2 de pulgada) recubierta con cinta aislante. Esto permitía la liberación de la solución de extracción tolueno/trietilamina hacia el fondo del reactor, mientras que la fase orgánica salía a través del tubo de inmersión, que tenía una válvula de aguja soldada a un baño de refrigeración externo, y posteriormente a un colector. Se utilizó un circuito de recirculación sobre la línea de alimentación de tolueno para purgar el oxígeno del equipo de alimentación de tolueno.

ES 2 278 067 T3

En un procedimiento típico, el reactor se cargaba con los reactivos como se describió anteriormente, (típicamente 17.0 g de bisimida (XIII) (BI) y 9.0 g de anhídrido (anhídrido 4-cloroftálico a menos que se indique de otra forma) en 100 g de solución acuosa que comprendía 18% en peso de trietilamina, 16,5% en peso de anhídrido, ajustando con agua), que daba lugar a una relación molar final de TEA: anhídrido de aproximadamente 1,1:1.

Después de completada la reacción, se disminuyó la agitación a un 10%, y se bombeó aproximadamente 1 litro de una solución, que comprendía aproximadamente 2-3% en peso de trietilamina en tolueno burbujeadado con nitrógeno, en un reactor de Parr a 20 ml/minuto a 160-170°C. La fase de tolueno salía del reactor a través de la tubería de inmersión. El caudal de salida se controló mediante una válvula de aguja sobre la línea de salida. El caudal de salida se ajustó con el caudal de alimentación de la solución de tolueno/TEA. La extracción continuó durante aproximadamente 1 hora. Después de la extracción, se decreció la agitación y el contenido del reactor se enfrió a aproximadamente 85°C. El contenido del reactor se transfirió, bajo una atmósfera inerte, a un recipiente de 500 ml equipado con sumidero, y se dejó que se separaran las fases.

Una fracción de la fase acuosa (generalmente de 17 a 25 ml) se devolatilizó posteriormente al cargarla en un recipiente limpio de 250 ml con un cuello y fondo redondo que se mantuvo bajo una atmósfera inerte. El recipiente se colocó en un horno GC y se unió a una extensión de vidrio tipo Kugelrohr de dos bolas sobre el exterior del horno utilizando una pieza de extensión de vidrio. El dispositivo de dos bolas se enfrió con un baño de nieve carbónica/cloruro de metileno y se unió a un mecanismo de oscilación Kugelrohr que estaba el mismo conectado a una bomba de vacío de desplazamiento positivo protegida con una trampa de nieve carbónica.

El recipiente se colocó lentamente bajo vacío total (generalmente 13,3 Pa [0,1 mm de Hg] o menos) y la temperatura del horno GC se programó para calentar lentamente hasta 240°C. El tiempo total en el horno fue de aproximadamente una hora. La puerta del horno se abrió cuando concluyó el programa de temperatura y el recipiente se dejó enfriar al aire. El dianhídrido solidificado se eliminó del recipiente y se analizó por espectroscopía IR para determinar el porcentaje de intercambio y la composición, respectivamente. El Índice de Amarillez se determinó mediante un ASTM D1925.

Las formulaciones y los resultados se muestran en la Tabla 3 a continuación

TABLA 3

No	Relación molar anhídrido:BI	Relación molar anhídrido:TEA	Relación molar anhídrido:TEA:BI			%de sólidos	Rendimiento**	IA
14	6,0:1	1,5:1	6,0	9,0	1,0	9,6	90,6	39,0
16	6,0:1	1,1:1	6,0	6,6	1,0	11,8	95,3	15,4
18	6,0:1	1,5:1	6,0	9,0	1,0	9,6	94,0	39,0
72*	5,0:1	1,1:1	5,0	5,5	1,0	14,5	96,7	12,0
75*	5,0:1	1,1:1	5,0	5,5	1,0	14,5	95,9	12,0
78*	5,0:1	1,1:1	5,0	5,5	1,0	14,5	95,0	10,4
80*	5,0:1	1,1:1	5,0	5,5	1,0	14,5	96,1	8,0
83	5,0:1	1,1:1	5,0	5,5	1,0	14,5	94,6	7,0
* Control utilizando anhídrido ftálico								
**Porcentaje de Intercambio sobre el producto final después de completada la extracción								

Un análisis adicional indicó que el producto dianhídrido (XIV) que tenía baja coloración (IA 15,4) se aisló de la reacción de intercambio en lote realizada a una relación molar 6:1 de anhídrido:bisimida (XIII) a 170°C, utilizando una relación molar 1,1:1 de trietilamina: anhídrido durante una hora, seguida por extracción de tolueno y aislamiento de dianhídrido en laboratorio. El producto dianhídrido (XIV) que tenía incluso una coloración mas baja (IA 7) se aisló de una reacción de intercambio en lote realizada a una relación molar 5:1 de anhídrido: bisimida (XIII), con una relación molar 1,1:1 de trietilamina: anhídrido y utilizando 14,46% de sólidos en la reacción de intercambio durante una hora a 170°C, seguido por extracción en 2% de trietilamina en tolueno. La extensión del intercambio fue aproximadamente 52%. La transimidación convencional de laboratorio utilizando anhídrido ftálico y bisimida (XIII) dio lugar a productos dianhídridos con un IA de 8 a 12.

Ejemplo 4

Transimidación con anhídrido 4-halotetrahidroftálico

5 Un aparato de Parr se cargó con 100 ml de agua, 12,0 g de bisimida (XIII), 32,8 g de anhídrido 4-clorotetrahidroftálico y 21,4 g de trietilamina. La relación molar de anhídrido 4-clorotetrahidroftálico: trietilamina: bisimida fue de 8:9,63:1. La atmósfera del recipiente se reemplazó con nitrógeno, se presurizó a 0,21 MPa (30 psi) de nitrógeno y se calentó posteriormente a 170°C. La reacción continuó a 170°C durante 2,3 horas con agitación. La mezcla de reacción se enfrió a 80°C y el reactor se purgó. Una muestra de la fase acuosa se separó del recipiente de reacción y se
 10 calentó a 350°C sobre una placa térmica durante 10 minutos para eliminar el anhídrido 4-clorotetrahidroftálico, la N-metilimida del anhídrido 4-clorotetrahidroftálico, el agua y la trietilamina. La espectroscopia de rayos infrarrojos del residuo mostró que había ocurrido aproximadamente el 75% de intercambio.

La mezcla de reacción restante se transfirió a un embudo de decantación y se extrajo una vez con 500 ml de
 15 tolueno que contenía 30 ml de trietilamina a 80°C. Una fracción de la fase acuosa extraída se calentó a 350°C en una placa térmica durante 10 minutos para eliminar el anhídrido 4-clorotetrahidroftálico, la N-metilimida del anhídrido 4-clorotetrahidroftálico, el agua y la trietilamina. La espectroscopia de rayos infrarrojos del residuo extraído de la fase acuosa mostró que había ocurrido aproximadamente el 86% de intercambio.

20 Como se puede observar por los ejemplos precedentes la transimidación de una bisimida (IV) con bien una anhídrido ftálico sustituido o bien un anhídrido tetrahidroftálico sustituido en 4, proporciona una ruta hacia polieterimidas conveniente, de coste efectivo y eficiente y elimina la etapa de nitración requerida en las síntesis previas de polieterimidas. Adicionalmente, la transimidación puede dar por resultado dianhídridos con un IA menor de aproximadamente 25.

Ejemplo 5

Conversión de 4-cloro-N-metil-tetrahidroftalimida a 4-cloro-N-metil-ftalimida

30 Las reacciones en fase gaseosa se llevaron a cabo en un reactor de tubo caliente que se rellenó con 13 gramos de un catalizador que contenía V_2O_5 . La entrada del reactor de tubo caliente se conectó con un controlador de flujo y una bomba de jeringa calentada. El controlador de flujo dirigía el flujo de aire purificado. La bomba de jeringa calentada contenía 4-cloro-N-metil tetrahidroftalimida y la liberaba en el reactor de tubo caliente a una tasa constante de 0,05 mililitros por minuto. La salida del reactor de tubo caliente se conectó a un receptor enfriado en un baño de hielo
 35 en el que se recogieron los productos de reacción. El reactor de tubo caliente se mantuvo a 260°C. El producto de reacción se analizó por técnicas de cromatografía de gases después de que el sistema se hubiera equilibrado durante 10-20 minutos. A una tasa de flujo de 90 ml/min todo el N-metil-4-clorotetrahidroftalimida se convirtió a N-metil-4-cloroftalimida.

40

45

50

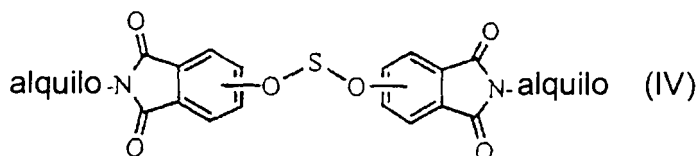
55

60

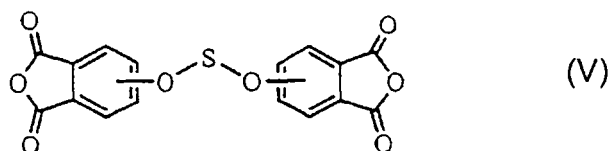
65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la síntesis de polietierimidaz que comprende transimidación de una bisimida (IV)



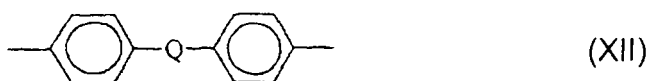
en la que el resto alquilo es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 18 átomos de carbono y S es un radical divalente seleccionado entre el grupo constituido por un grupo alquileno de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquileno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y un grupo arileno que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y los derivados halogenados del mismo, con un anhídrido ftálico sustituido que tiene un sustituyente seleccionado entre el grupo constituido por nitro, bromo, flúor y cloro para dar lugar a un dianhídrido (V):



y reacción del dianhídrido (V) con una diamina (VI)



en la que R se selecciona entre el grupo constituido por radicales de hidrocarburos aromáticos divalentes sustituidos o no sustituidos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono y los derivados halogenados del mismo, radicales alquileno divalentes sustituidos o no sustituidos de cadena lineal o ramificada que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, radicales cicloalquileno divalentes sustituidos o no sustituidos que tienen de 3 a 20 átomos de carbono y radicales divalentes que tienen la fórmula general (XII)



en la que Q es un resto divalente seleccionado entre el grupo constituido por -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, C_yH_{2y}-, en el que y es un número entero de 1 a 5, y los derivados halogenados del mismo.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en la que la transimidación con el anhídrido ftálico sustituido da lugar a N-alquilftalimida sustituida.

3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la N-alquilftalimida sustituida se recicla para su utilización en la formación de bisimida (IV).

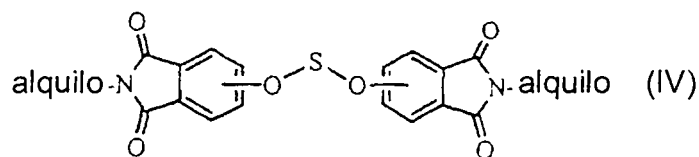
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el anhídrido ftálico sustituido es una mezcla de anhídrido ftálico sustituido en 3 y anhídrido ftálico sustituido en 4.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el anhídrido ftálico sustituido en 3 es anhídrido cloroftálico sustituido en 3 y el anhídrido ftálico sustituido en 4 es anhídrido 4-cloroftálico.

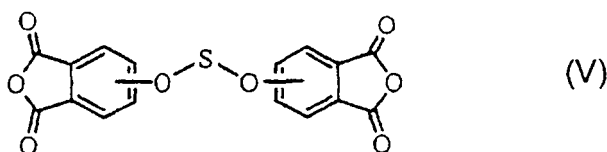
6. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la transimidación da lugar a una mezcla de N-alquilftalimida sustituida en 3 y de N-alquilftalimida sustituida en 4.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la mezcla de N-alquilftalimida sustituida en 3 y de N-alquilftalimida sustituida en 4 se recicla para su utilización en la formación de bisimida (IV).

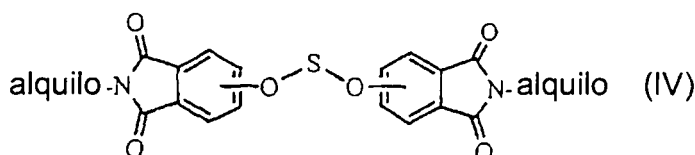
8. Un procedimiento para la síntesis de un dianhídrido, que comprende transimidación de una bisimida (IV)



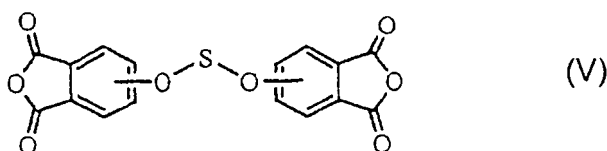
en la que el alquilo es un resto y es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 18 átomos de carbono y S es un radical divalente seleccionado entre el grupo constituido por un grupo alquilenos de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilenos que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y un grupo arileno que tiene de 6 a 20 átomos de carbono en presencia de un anhídrido ftálico sustituido que tiene un sustituyente seleccionado entre el grupo constituido por nitro, bromo, flúor y cloro para dar lugar a un dianhídrido (V):



9. Un procedimiento para la síntesis de polietierimidas que comprende transimidación de una bisimida (IV)



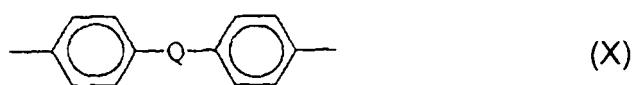
en la que el alquilo es un resto y es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 18 átomos de carbono y S es un radical divalente seleccionado entre el grupo constituido por un grupo alquilenos de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilenos que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y un grupo arileno que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y los derivados halogenados del mismo, con un anhídrido tetrahidroftálico sustituido en 4 que tiene un sustituyente seleccionado entre el grupo constituido por nitro, cloro, flúor y bromo para dar lugar a un dianhídrido (V):



y reacción del dianhídrido (V) con una diamina (VI)

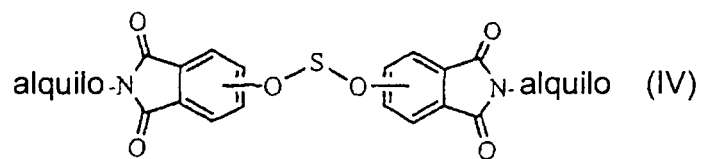


en la que R se selecciona entre el grupo constituido por radicales divalentes de hidrocarburos aromáticos sustituidos o no sustituidos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono y los derivados halogenados del mismo, radicales alquilenos divalentes sustituidos o no sustituidos de cadena lineal o ramificada que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, radicales cicloalquilenos divalentes sustituidos o no sustituidos que tienen de 3 a 20 átomos de carbono y radicales divalentes que tienen la fórmula general (X)



en la que Q es un resto divalente seleccionado entre el grupo constituido por -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, C_yH_{2y}-, en el que y es un número entero de 1 a 5, y los derivados halogenados del mismo.

10. Un procedimiento para la síntesis de un dianhídrido, que comprende transimidación de una bisimida (IV)



10 en la que el alkilo es un resto y es un grupo alkilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 18 átomos de carbono y S es un radical divalente seleccionado entre el grupo constituido por un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y un grupo arileno que tiene de 6 a 20 átomos de carbono en presencia de un anhídrido tetrahidroftálico sustituido en 4 que tiene un sustituyente seleccionado entre el grupo constituido por cloro, bromo, flúor y nitro para dar lugar a un dianhídrido (V):

15

