

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 961**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2009 E 09755880 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 2358787**

54 Título: **Método para la producción de un poliarilenéter reactivo**

30 Prioridad:

20.11.2008 EP 08169537

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

04.04.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**WEBER, MARTIN;
MALETZKO, CHRISTIAN;
LANGE, GERHARD;
ERBES, JÖRG;
DIETRICH, MATTHIAS;
INCHAURRONDO, NICOLAS;
KORTEKAMP, TOBIAS y
TROTTE, BERND**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 399 961 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 para la producción de un poliarilenéter reactivo

La presente invención se refiere a un método para la producción de una mezcla de polímeros que incluye

- 5 (a) el suministro de por lo menos una poliarilenetersulfona (P) con grupos fenolato predominantemente terminales en presencia de un solvente (L),
- (b) la adición de por lo menos un ácido policarboxílico y
- (c) el aislamiento de la mezcla de polímeros como la materia sólida.

Así mismo se describen mezclas de polímeros obtenibles según el método, que contienen estos poliarilenéteres y el empleo de las mezclas de polímeros para la modificación al impacto de resinas epoxi.

- 10 Los poliarilenéteres pertenecen al grupo de los materiales y termoplásticos de alto desempeño y, debido a su elevada estabilidad al termomoldeo y a las sustancias químicas, encuentran aplicación en usos de alto desempeño reivindicados, ver G. Blinne, M. Knoll, D. Müller, K. Schlichting, Kunststoffe 75, 219 (1985), E. M. Koch, H.-M. Walter, Kunststoffe 80, 1146 (1990) y D. Döring, Kunststoffe 80, 1149 (1990).

- 15 A partir de la literatura se conoce que los poliarilenéteres con grupos funcionales pueden ser empleados como modificadores al impacto de matrices hembra duroplásticas (R.S. Raghava, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 25, (1987) 1017; J.L. Hedrick, I. Yilgor, M. Jurek, J.C. Hedrick, G.L. Wilkes, J.E. McGrath, Polymer, 32 (1991) 2020).

- 20 Los poliarilenéteres con grupos fenólicos terminales son empleados preferiblemente como modificadores en resinas epoxi y materiales compuestos. Un producto ampliamente difundido para este uso es el Sumikaexcel® 5003 P de la compañía Sumitomo. La fabricación de este producto ocurre mediante condensación del correspondiente monómero en difenilsulfona así como una subsiguiente purificación del material mediante extracción con solventes orgánicos. Este método es costoso y provee además una mezcla de polímeros que exhibe una elevada proporción de grupos terminales fenolato y con ello de potasio (> 700 ppm), lo cual es desventajoso para la elaboración posterior. Si se aíslan tales mezclas de polímero mediante precipitación entonces surgen precipitados finamente divididos, que para procesos técnicos son manejados solo de modo costoso.

- 25 La producción de los poliarilenéteres ocurre comúnmente mediante policondensación de compuestos de partida adecuados en solventes dipolares-apróticos a elevada temperatura (R.N. Johnson et al., J. Polym. Sci. A-1 5 (1967) 2375, J.E. McGrath et al., Polymer 25 (1984) 1827).

- 30 De McGrath et al., Polymer 30 (1989), 1552 se sabe además que después de terminada la reacción de condensación, puede reducirse la proporción de grupos terminales amino mediante la adición de ácido acético en el acondicionamiento de los poliarilenéteres.

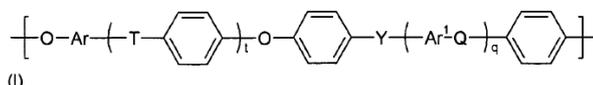
La adición de ácido acético y ácidos minerales a los poliarilenéteres conduce frecuentemente sin embargo en el empleo de elevadas temperaturas, en particular en el procesamiento, a productos manchados.

- 35 Fue objetivo de la presente invención el suministro de un método para la producción de poliarilenéteres reactivos, es decir terminados en OH. En ello fue objetivo de la presente invención prevenir las mencionadas desventajas del estado de la técnica. Fue otro objetivo de la presente invención poner a disposición un método para la producción de poliarilenéteres terminados en OH, en el cual el producto surja como precipitado que tiene buena facilidad para ser manipulado. Las mezclas de polímeros así obtenibles deberían exhibir una elevada estabilidad de color y a la temperatura. En particular los poliarilenéteres terminados en OH deberían mancharse tan poco como fuera posible en la elaboración en el material fundido. El método para su producción debería ser de fácil ejecución y suministrar un
- 40 elevado rendimiento de polímero.

Los objetivos mencionados son solucionados mediante el método acorde con la invención. Las formas preferidas de operar se toman de las reivindicaciones y de la subsiguiente descripción. Las combinaciones de preferidas formas de operar dejan el marco de la presente invención.

- 45 De acuerdo con la invención, el método para la producción de poliarilenéteres incluye las siguientes etapas en el orden a-b-c:

(a) suministro de por lo menos una poliarilintersulfona (P), la cual está constituida por elementos de la fórmula general I y exhibe grupos fenolato predominantemente terminales, en presencia de un solvente polar aprótico CL)



con los siguientes significados

t, q: independientemente uno de otro son 0, 1, 2 o 3,

Q, T, Y: independientemente uno de otro son en cada caso un enlace químico o grupo, elegido de entre -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N-, -CR^aR^b-, donde R^a y R^b representan en cada caso independientemente uno de otro un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂ o arilo C₆-C₁₈, donde por lo menos uno de Q, T y Y es diferente de -O-, por lo menos uno de Q, T y Y representa -SO₂- y

Ar, Ar¹: independientemente uno de otro son un grupo arileno con de 6 a 18 átomos de carbono, donde la poliarileneetersulfona (P) es suministrada en forma de una solución en un solvente polar aprótico (L)

(b) adición de por lo menos un ácido carboxílico polifuncional, y

(c) aislamiento de la mezcla como materia sólida.

10 En el marco de la presente invención se entiende por grupos terminales fenolato, átomos de oxígeno con carga negativa en forma de un grupo terminal, que están unidos a un núcleo aromático. Estos grupos terminales se derivan de los grupos fenólicos terminales mediante eliminación de un protón. En el marco de la presente invención se entiende por grupo fenólico terminal un grupo hidroxilo que está unido a un núcleo aromático. Los mencionados núcleos aromáticos son preferiblemente grupos 1,4-fenileno. Los poliarileneéters (P) de la presente invención
15 pueden exhibir por un lado grupos terminales fenolato o bien grupos terminales OH fenólicos y por otro lado grupos halógeno terminales.

La mezcla de polímeros de la presente invención consiste preferiblemente esencialmente en poliarileneéters con grupos terminales predominantemente fenólicos, es decir en poliarileneéters terminados en OH.

20 Según la reivindicación 1, bajo el concepto "grupos terminales predominantemente fenolato" se entiende que más del 50 % de los grupos terminales presentes son grupos terminales fenolato. De modo correspondiente, bajo el concepto "grupos terminales predominantemente fenólicos" se entiende que más del 50 % de los grupos terminales presentes son de tipo fenólico.

25 La determinación de la proporción de los grupos terminales fenolato ocurre preferiblemente mediante determinación de los grupos OH terminales por medio de titulación potenciométrica y determinación de los grupos terminales halógeno unidos orgánicamente, por medio de espectroscopia atómica y subsiguiente cálculo de la respectiva fracción numérica en %. Los métodos correspondientes son conocidos por los expertos. De modo alternativo, la determinación de la proporción de los respectivos grupos terminales puede ocurrir por medio de espectroscopia resonancia de espín nuclear ¹³C.

30 En una forma preferida de operar (en lo que sigue caracterizada como "AF-vz") de la presente invención, el suministro del poliarileneéter o de los poliarileneéters (P) con grupos terminales predominantemente fenolato en la etapa (a) ocurre mediante reacción de por lo menos un compuesto de partida de la estructura X-Ar-Y (A1) con por lo menos un compuesto de partida la estructura HO-Ar¹-OH (A2) en presencia de un solvente (L) y una base (B), donde

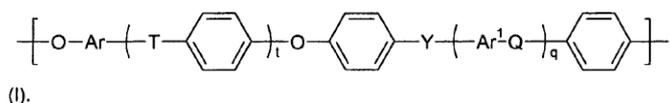
- Y es un átomo de halógeno,

- X es elegido de entre átomos de halógeno y OH y

35 - Ar y Ar¹ representan independientemente uno de otro un grupo arileno con 6 a 18 átomos de carbono.

Las formas preferidas de operar de las etapas individuales del método acorde con la invención son enumeradas en mayor detalle a continuación.

40 Según la etapa (a) del método acorde con la invención, se suministra por lo menos una poliarileneetersulfona (P) en presencia de solvente (L), donde la por lo menos una poliarileneetersulfona (P) está constituida de elementos constituyentes de la fórmula general I con los significados definidos arriba y exhibe grupos terminales predominantemente fenolato:



El poliarileneéter (P) exhibe preferiblemente por lo menos 60 %, particularmente preferido por lo menos 80 %, en particular por lo menos 90 % de grupos terminales fenolato, referido al número total de grupos terminales.

45 El suministro del poliarileneéter (P) ocurre en ello en forma de una solución en el solvente (L).

En el caso de que Q, T o Y bajo los requerimientos arriba mencionados sea un enlace químico, entonces se entiende bajo ello que los grupos vecinos a la izquierda y vecinos a la derecha están presentes mutuamente unidos por un enlace químico.

Preferiblemente Q, T y Y en la fórmula (II) son elegidos sin embargo independientemente uno de otro de entre -O- y -SO₂, con la condición de que por lo menos uno de los grupos consistentes en Q, T y Y represente -SO₂-.

En tanto Q, T o Y sean -CR^aR^b-, R^a y R^b representan independientemente uno de otro en cada caso un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂ o arilo C₆-C₁₈.

5 Los grupos alquilo C₁-C₁₂ preferidos incluyen grupos alquilo saturados lineales y ramificados con de 1 a 12 átomos de carbono. En particular son de mencionar los siguientes radicales: radicales alquilo C₁-C₆, como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec.-butilo, 2-o 3-metil-pentilo y radicales de cadena larga como heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, laurilo no ramificados y los análogos de ellos con una o varias ramificaciones.

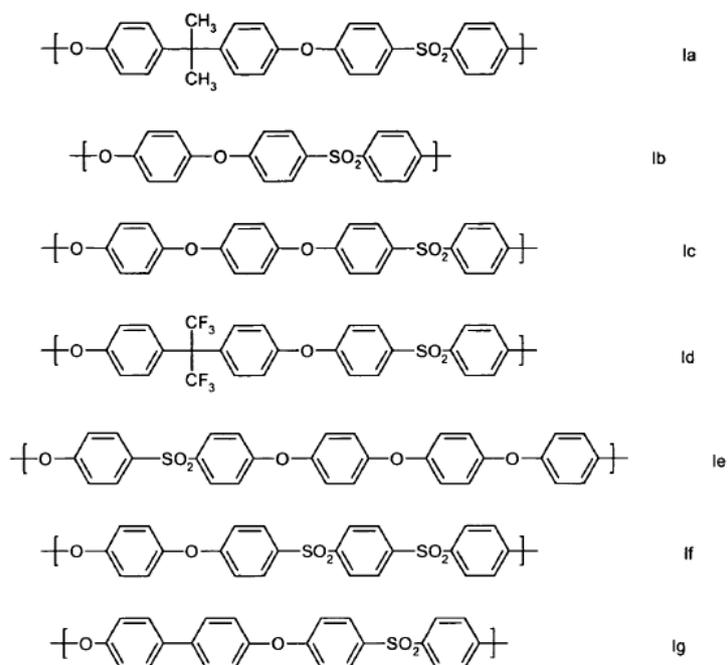
10 Como radicales alquilo en los grupos previamente mencionados C₁-C₁₂ a que pueden ser utilizados entran en consideración los grupos alquilo ampliamente definidos arriba con de 1 a 12 átomos de carbono. Los radicales cicloalquilo preferidos que pueden ser utilizados incluyen en particular radicales cicloalquilo C₃-C₁₂, como por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclopropilmetilo, ciclopropiletilo, ciclopropilpropilo, ciclobutilmetilo, ciclobutiletilo, ciclopentiletilo, -propilo, -butilo, -pentilo, -hexilo, ciclohexilmetilo, -dimetilo, -trimetilo.

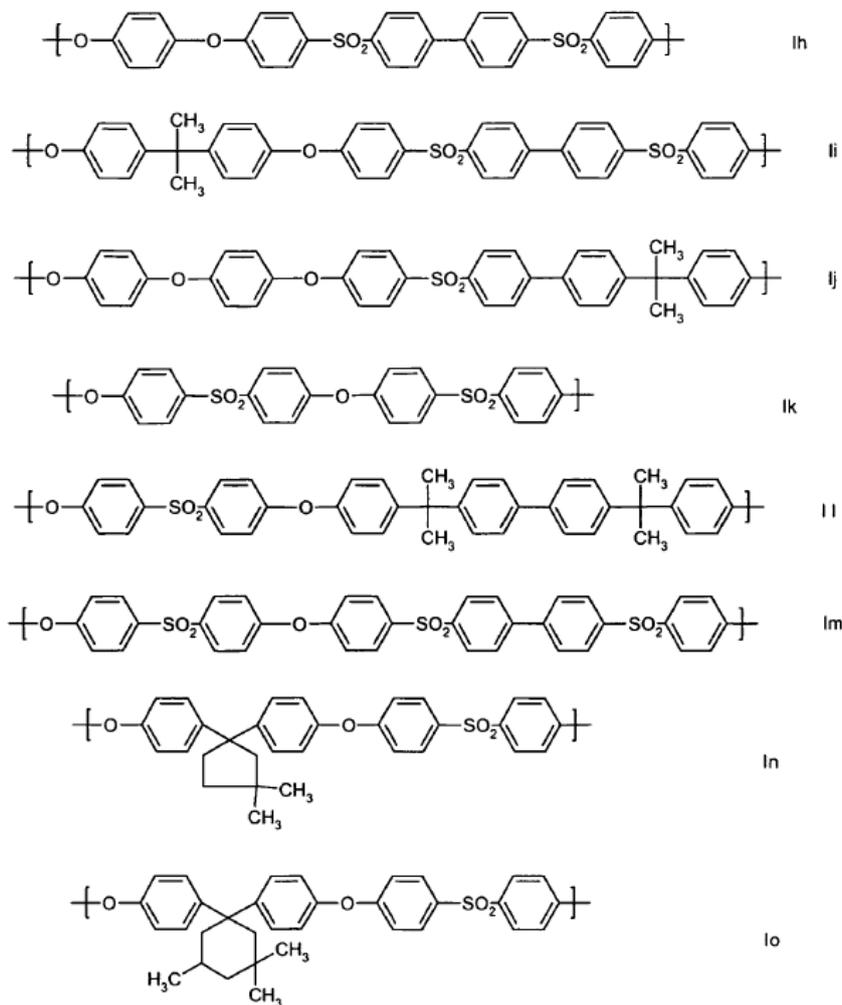
15 Ar y Ar¹ significan independientemente uno de otro un grupo arileno C₆-C₁₈. Partiendo de los productos iniciales ampliamente descritos abajo, se deriva Ar preferiblemente de una sustancia aromática rica en electrones que puede ser atacada fácilmente de modo electrofílico, que es elegida preferiblemente de entre el grupo consistente en hidroquinona, resorcinol, dihidroxinaftaleno, en particular 2,7-dihidroxinaftaleno, y 4,4'-bisfenol. Preferiblemente Ar¹ es un grupo arileno C₆- o C₁₂ no sustituido.

20 Como grupos arileno Ar y Ar¹ C₆-C₁₈ entran en consideración en particular grupos fenileno, como 1,2-, 1,3- y 1,4-fenileno, grupos naftileno, como por ejemplo 1,6-, 1,7-, 2,6- y 2,7-naftileno, así como los grupos arileno derivados de antraceno, fenantreno y naftaceno.

25 En la forma preferida de operar, Ar y Ar¹ según la fórmula (I) son elegidos preferiblemente independientemente uno de otro de entre el grupo consistente en 1,4-fenileno, 1,3-fenileno, naftileno, en particular 2,7-dihidroxinaftaleno, y 4,4'-bisfenileno.

En el marco del poliarilenéter (P) los elementos constituyentes presentes preferiblemente son aquellos que contienen por lo menos una de las siguientes unidades estructurales recurrentes la a lo:





Adicionalmente a los elementos constituyentes presentes preferiblemente la a lo, se prefieren también aquellos elementos constituyentes en los cuales se reemplaza una o varias unidades de 1,4-dihidroxifenilo por unidades de resorcinol o dihidroxinaftaleno.

- 5 Como elementos constituyentes de la fórmula general I se prefieren particularmente los elementos constituyentes la, lg y lk. Además se prefiere particularmente cuando los poliarilenéteres del poliarilenéter (P) están compuestos esencialmente de un tipo de elemento constituyente de la fórmula general I, en particular elegido de entre un elemento constituyente de entre la, lg y lk.

- 10 En una forma particularmente preferida de operar Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T = SO₂ y Y = SO₂. Tales poliarilenéteres son denominados como polietersulfonas (PESU).

Aparte de los elementos constituyentes recurrentes mencionados, para la presente invención es esencial la estructura de los grupos terminales. Los poliarilenéteres (P), que son suministrados en el marco de la etapa (a), exhiben de acuerdo con la invención grupos terminales predominantemente fenolato.

- 15 En el curso del método acorde con la invención, los grupos terminales fenolato son transformados en grupos terminales fenólicos. En la mezcla de polímeros acordes con la invención el poliarilenéter exhibe con ello grupos terminales fenólicos.

Los poliarilenéteres con grupos terminales predominantemente fenólicos son denominados en lo que sigue como poliarilenéteres reactivos.

- 20 Los poliarilenéteres (P) exhiben preferiblemente pesos moleculares promedio M_n (promedio numérico) en el rango de 2.000 a 60.000 g/mol, en particular 5.000 a 40.000 g/mol, determinado por medio de cromatografía de permeación en gel en el solvente dimetilacetamida contra polimetilmetacrilato de distribución estrecha como estándar.

Preferiblemente los poliarilenéteres (P) exhiben viscosidades relativas de 0,20 a 0,95 dl/g, en particular de 0,30 a 0,80. Dependiendo de la solubilidad de las poliarilénetersulfonas, las viscosidades relativas son medidas bien sea en solución al 1 % en peso en N-metilpirrolidona, en mezclas de fenol y diclorobenceno o en ácido sulfúrico al 96 %, en cada caso a 20 °C o bien 25 °C.

5 El suministro de los poliarilenéteres (P) descritos puede ocurrir en principio de diferentes maneras. Por ejemplo, un correspondiente poliariléneter (P) puede ser puesto en contacto directamente con un solvente adecuado y ser empleado directamente en el método acorde con la invención, es decir sin transformación adicional. De modo alternativo pueden emplearse prepolímeros de poliarilenéteres y para la reacción ser puestos en contacto en presencia de un solvente, donde los poliarilenéteres (P) descritos surgen en presencia del solvente.

10 En una forma preferida de operar (AF-vz) de la presente invención, los poliarilenéteres (P) son producidos partiendo de compuestos de partida adecuados, en particular partiendo de monómeros en presencia de un solvente (L) y una base (B). Tales métodos de producción son de por sí conocidos por los expertos.

15 En el marco de la etapa (a) de esta forma preferida de operar (AF-vz), ocurre la reacción de por lo menos un compuesto de partida de la estructura X-Ar-Y (A1) con por lo menos un compuesto de partida la estructura HO-Ar¹-OH (A2) en presencia de un solvente (L) y una base (B), donde

- Y es un átomo de halógeno,

- X es elegido de entre átomos de halógeno y OH, preferiblemente de entre átomos de halógeno, en particular F, Cl, o Br y

- Ar y Ar¹ representa independientemente uno de otro un grupo arileno con 6 a 18 átomos de carbono.

20 En ello, la relación de (A1) y (A2) es elegida de modo que el número de grupos terminales fenólicos o bien fenolato supera el número de grupos terminales halógeno.

Las formas preferidas de operar de esta forma preferida de operar (AF-vz) de la presente invención son ilustradas en más detalle a continuación.

25 En el marco de la etapa (a) de esta forma preferida de operar (AF-vz) de la invención se produce con ello un poliariléneter, el cual permanece en contacto con un solvente (L) y preferiblemente es disuelto en él.

Los compuestos de partida adecuados son conocidos por los expertos y en principio no están sujetos a ninguna restricción, en tanto los sustituyentes mencionados sean suficientemente reactivos en el marco de una sustitución nucleofílica aromática. La reacción en el marco de la etapa (a) es simultáneamente una policondensación con escisión calculada de cloruro de halógeno.

30 Los compuestos de partida preferidos son difuncionales en el marco de AF-vz. En ello, difuncional significa que el número de los grupos reactivos en la sustitución nucleofílica aromática es de dos por compuesto de partida. Otro criterio para compuesto difuncional de partida adecuado es una solubilidad suficiente en el solvente, como se explica ampliamente en detalle abajo.

En consecuencia, son compuestos preferidos (A2) aquellos con dos grupos hidroxifenólicos.

35 Es conocido por los expertos que la reacción de grupos OH fenólicos ocurre preferiblemente en presencia de una base, para elevar la reactividad respecto a los constituyentes halógeno del compuesto de partida (A1).

Se prefieren compuestos de partida monoméricos, es decir la etapa (a) es ejecutada preferiblemente partiendo de monómeros y no partiendo de prepolímeros.

40 Preferiblemente se emplea como compuesto de partida (A1) una dihalogenodifenilsulfona. Preferiblemente se emplea como compuestos de partida (A2) dihidroxidifenilsulfona.

Son compuestos de partida (A1) adecuados en particular dihalogenodifenilsulfonas como 4,4'-diclorodifenilsulfona, 4,4'-difluorodifenilsulfona, 4,4'-dibromodifenilsulfona, bis(2-clorofenil)sulfona, 2,2'-diclorodifenilsulfona y 2,2'-difluorodifenilsulfona, donde se prefieren particularmente 4,4'-diclorodifenilsulfona y 4,4'-difluorodifenilsulfona.

45 Compuestos de partida (A2) con dos grupos hidroxifenólicos preferidos son elegidos de entre los siguientes compuestos:

- dihidroxibencenos, en particular hidroquinona y resorcinol;

- dihidroxinaftalenos, en particular 1,5-dihidroxinaftaleno, 1,6- dihidroxinaftaleno, 1,7- dihidroxinaftaleno, y 2,7- dihidroxinaftaleno;

- dihidroxibifenilos, en particular 4,4'-bifenol y 2,2'-bifenol;

- bisfeniléteres, en particular bis(4-hidroxifenil)éter y bis(2-hidroxifenil)éter;
 - bisfenilpropanos, en particular 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)propano, y 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano;
 - bisfenilmetanos, en particular bis(4-hidroxifenil)metano;
- 5
- bisfenilsulfonas, en particular bis(4-hidroxifenil)sulfona;
 - bisfenilsulfuros, en particular bis(4-hidroxifenil)sulfuro;
 - bisfenilcetonas, en particular bis(4-hidroxifenil)cetona;
 - bisfenilhexafluoropropanos, en particular 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)hexafluoropropano; y
 - bisfenilfluorenos, en particular 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno.
- 10
- Partiendo de los previamente mencionados dihidroxicompuestos (A2) aromáticos, se prefiere producir sus sales de dipotasio o disodio mediante adición de una base (B) y hacerlas reaccionar con el compuesto de partida (A1). Los compuestos previamente mencionados pueden ser empleados además individualmente o como combinación de dos o más de los mencionados compuestos.
- 15
- Como compuesto de partida (A2) se prefieren particularmente hidroquinona, resorcinol, dihidroxinaftaleno, en particular 2,7- dihidroxinaftaleno, y 4,4'-bisfenol.
- Sin embargo, es posible emplear también compuestos trifuncionales. En este caso surgen estructuras ramificadas. En tanto se emplee un compuesto de partida (A2) trifuncional, se prefiere 1,1,1-tris(4-hidroxifeniletano).
- Las relaciones de cantidades que se van a emplear resulta en principio de la estequiometría de la reacción de policondensación que transcurre con escisión calculada de cloruro de hidrógeno y son ajustadas por el experto de manera conocida. Sin embargo, para elevar el número de grupos terminales OH fenólicos, se prefiere un exceso de grupos terminales OH.
- 20
- La producción de poliariléteres con simultáneo control de los grupos terminales es conocida de por sí por los expertos y es descrita en detalle ampliamente abajo. Los poliariléteres conocidos exhiben comúnmente grupos terminales halógeno fenólicos, en particular -F o -Cl, o grupos terminales OH o bien O fenólicos, donde en el estado de la técnica comúnmente estos últimos reaccionan nuevamente, en particular hasta grupos CH_3O .
- 25
- Para el ajuste del número de los grupos terminales fenólicos están a disposición del experto diferentes métodos.
- El ajuste de la relación de los grupos terminales halógeno a grupos terminales fenólicos ocurre en una manera preferida de operar mediante ajuste focalizado de un exceso de compuesto (A2) difuncional, respecto a un compuesto dihalógeno como compuesto de partida (A1), es decir $X=Y=$ halógeno.
- 30
- De modo particularmente preferido, la relación molar $(A2)/(A1)$ en esta forma de operar es de 1,005 a 1,2, en particular 1,01 a 1,15, muy particularmente preferido 1,02 a 1,1.
- De modo alternativo puede emplearse también un compuesto de partida (A1) con $X =$ halógeno y $Y = \text{OH}$. En este caso, el ajuste de un exceso de grupos hidroxilo ocurre mediante adición del compuesto de partida (A2). En este caso la relación de los grupos terminales fenólicos empleados a halógeno es preferiblemente de 1,01 a 1,2, en particular 1,03 a 1,15, muy particularmente preferido 1,05 a 1,1.
- 35
- Preferiblemente el rendimiento en la policondensación en el marco de AF-vz según la etapa (a) en el marco de la forma preferida de operar es por lo menos 0,9, con lo cual se garantiza un peso molecular suficientemente alto. En tanto se emplee como precursor del poliariléter un prepolímero, el grado de polimerización se refiere al número de monómeros verdaderos.
- 40
- En el marco de la presente invención, el solvente (L) es un solvente polar aprótico. Los solventes adecuados exhiben además un punto de ebullición en el rango de 80 a 320°C, en particular 100 a 280°C, preferiblemente de 150 a 250°C. Los solventes polares apróticos adecuados son por ejemplo éteres, ésteres, cetonas, hidrocarburos halogenados de manera asimétrica, anisol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, sulfolan y N-metil-2-pirrolidona de alto punto de ebullición.
- 45
- El solvente preferido es en particular N-metil-2-pirrolidona.
- Preferiblemente, la reacción de los compuestos de partida (A1) y (A2) ocurre en los solventes polares apróticos (L) mencionados, en particular N-metil-2-pirrolidona.
- En el marco de la forma preferida de operar AF-vz la reacción de los compuestos de partida (A1) y (A2) ocurre en presencia de una base (B).

Preferiblemente son bases anhidras. Son bases adecuadas en particular los carbonatos alcalinos anhidros, preferiblemente carbonatos de sodio, potasio, calcio o mezclas de ellos, donde se prefiere muy particularmente carbonato de potasio, en particular carbonato de potasio con un tamaño de partícula promedio ponderado volumétricamente inferior a 100 micrómetros, determinado con un aparato para medir el tamaño de partícula en una suspensión en N-metil-2-pirrolidona.

Una combinación particularmente preferida es N-metil-2-pirrolidona como solvente (L) y carbonato de potasio como base (B).

La reacción de los compuestos de partida (A1) y (A2) adecuados es ejecutada a una temperatura de 80 a 250 °C, preferiblemente 100 a 220 °C, donde el límite superior de la temperatura es determinado por el punto de ebullición del solvente.

La reacción ocurre preferiblemente en un intervalo de tiempo de 2 a 12 h, en particular de 3 a 8 h.

Ha probado ser ventajoso, a continuación de la etapa (a) del método acorde con la invención, en particular en el marco de la forma preferida de operar AF-vz, y antes de la ejecución de la etapa (b), realizar una filtración de la solución de polímero. Mediante ello se elimina la fracción de sal formada en la policondensación así como eventuales cuerpos de gel formados.

Se ha enfatizado además como ventajoso, en el marco de la etapa (a) ajustar la cantidad de poliarienéter (P) de 10 a 70 % en peso, preferiblemente de 15 a 50 % en peso, referido al peso total de la mezcla de poliarienéter (P) y solvente (L).

En el marco de la etapa (b) del método acorde con la invención, ocurre la adición de por lo menos un ácido carboxílico polifuncional al poliarienéter (P) de la etapa (a), preferiblemente para la disolución del poliarienéter (P) en el solvente (L).

Se entiende por "polifuncional" una funcionalidad de por lo menos 2. La funcionalidad es el número (dado el caso promedio) de grupos COOH por molécula. Se entiende por polifuncional una funcionalidad de dos o más. En el marco de la presente invención de los ácidos carboxílicos preferidos son ácidos carboxílicos di- y trifuncionales.

La adición de ácidos carboxílicos con varios grupos funcionales puede ocurrir de diferentes formas, en particular en forma sólida o líquida o en forma de una solución, preferiblemente en un solvente que es miscible con el solvente, (L).

Preferiblemente el ácido carboxílico con varios grupos funcionales exhibe un peso molecular promedio numérico de máximo 1500 g/mol, en particular máximo 1200 g/mol. Simultáneamente el ácido carboxílico con varios grupos funcionales exhibe preferiblemente un peso molecular promedio numérico de por lo menos 90 g/mol.

Los ácidos carboxílicos con varios grupos funcionales son en particular aquellos según la estructura general II:



donde R representa un radical hidrocarburo con de 2 a 20 átomos de carbono, el cual opcionalmente contiene otros grupos funcionales, preferiblemente elegidos de entre OH y COOH.

Los ácidos carboxílicos preferidos con varios grupos funcionales son ácidos dicarboxílicos C₄ a C₁₀, en particular ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, y ácidos tricarboxílicos, en particular ácido cítrico.

Son ácidos carboxílicos con polifuncionales particularmente preferidos el ácido succínico y ácido cítrico.

Para garantizar una transformación suficiente de los grupos terminales fenolato en grupos terminales fenólicos ha probado ser ventajoso ajustar la cantidad de los ácidos carboxílicos polifuncionales empleados o ácidos carboxílicos polifuncionales, respecto a la cantidad de los grupos terminales fenolato.

En el marco de la etapa (b) del método acorde con la invención se prefiere definitivamente añadir un ácido carboxílico con varios grupos funcionales en una cantidad de 25 a 200 % molar de grupos carboxilo, preferiblemente de 50 a 150 % molar de grupos carboxilo, particularmente preferido de 75 a 125 % molar de grupos carboxilo, referido a la cantidad de material de grupos terminales fenolato o bien fenólicos.

Si se dosifica muy poco ácido, el comportamiento de precipitación de la solución de polímero es insuficiente, mientras que con una clara sobredosificación, en una posterior elaboración, pueden presentarse manchas en el producto.

La determinación de la cantidad de sustancia de grupos terminales fenolato o bien fenólicos ocurre por medio de titulación potenciométrica de los grupos OH fenólicos por un lado y determinación de los grupos terminales de halógeno enlazados orgánicamente, por medio de espectroscopia atómica por el otro, de lo cual el experto

determina el peso molecular promedio numérico y la cantidad de sustancia presente de los grupos terminales fenolato o bien grupos terminales fenólicos.

En el marco de la etapa (c) del método acorde con la invención ocurre la obtención de la mezcla de polímeros como materia sólida.

- 5 Básicamente entran en consideración diferentes métodos para la obtención como materia sólida. Sin embargo se prefiere una obtención de la mezcla de polímeros mediante precipitación.

La precipitación preferida puede ocurrir en particular mediante mezcla de solvente (L) con un mal solvente (L'). Un mal solvente es un solvente en el cual la mezcla de polímeros no se disuelve. Tal mal solvente es preferiblemente una mezcla de un no solvente y un solvente. Un no solvente preferido es agua. Una mezcla preferida (L') de un solvente con un no solvente es preferiblemente una mezcla del solvente (L), en particular N-metil-4-pirrolidona, y agua. Se prefiere añadir la solución de polímero de la etapa (b) al mal solvente (L'), lo cual conduce a la precipitación de la mezcla de polímeros. En ello se emplea preferiblemente un exceso de mal solvente. De modo particularmente preferido la adición de la solución de polímero de la etapa (a) ocurre de una forma finamente distribuida, en particular en forma de gotas.

- 10
15 En tanto se emplee como mal solvente (L') una mezcla del solvente (L), en particular N-metil-2-pirrolidona, y un no solvente, en particular agua, entonces se prefiere una relación de mezcla solvente:no solvente de 1:2 a 1:100, en particular 1:3 a 1:50.

Como mal solvente (L') se prefiere una mezcla de agua y N-metil-2-pirrolidona (NMP) en combinación con N-metil-2-pirrolidona como solvente (L). Particularmente preferido como mal solvente (L') es una mezcla de NMP/agua de 1:3 a 1:50, en particular 1:4 a 1:30.

20 La precipitación ocurre de manera particularmente eficiente cuando el contenido de la mezcla de polímeros en el solvente (L), referido al peso total de la mezcla de mezcla de polímeros y solvente (L) es de 10 a 50 % en peso, preferiblemente de 15 a 35 % en peso.

25 La purificación de los copolímeros de poliarilenéter ocurre según métodos conocidos por los expertos, por ejemplo lavado con solventes adecuados en los cuales los copolímeros de poliarilenéter preferiblemente son mayoritariamente insolubles.

Como ya se describió ampliamente arriba, la mezcla de polímeros consiste esencialmente en los elementos constituyentes del poliarilenéter o los poliarilenéteres (P), cuyos grupos terminales predominantemente fenolato están presentes como grupos terminales fenólicos, es decir terminados en OH.

- 30 Preferiblemente la fracción de grupos terminales fenólicos de la mezcla de polímeros del presente método acorde con la invención es por lo menos 0,1 % en peso de OH, calculado como la cantidad en peso de OH referida a la cantidad total de la mezcla de polímeros, en particular por lo menos 0,12 % en peso, particularmente preferido por lo menos 0,15 % en peso.

35 La determinación de los grupos terminales fenólicos como cantidad en peso de OH respecto a la cantidad total del poliarilenéter ocurre por medio de titulación potenciométrica. Para esto se disuelve el polímero en dimetilformamida y se titula con una solución de hidróxido de tetrabutilamonio en tolueno/metanol. La detección del punto final ocurre de modo potenciométrico.

La mezcla de polímeros exhibe preferiblemente un contenido de potasio de máximo 600 ppm. En el marco de la presente invención, el contenido de potasio es determinado por medio de espectrometría atómica.

- 40 Así mismo se describen mezclas, preferiblemente resinas reactivas, en particular resinas epoxi, que contienen las mezclas de polímeros.

Tales resinas reactivas son conocidas por los expertos y consisten en polímeros reactivos, que dependiendo de la conducción de la reacción por adición de agentes adecuados de curado rinden un material sintético duroplástico de elevada resistencia y estabilidad química.

- 45 Se prefiere el empleo de mezclas de polímero para la modificación al impacto de resinas reactivas, en particular resinas epoxi.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención en detalle sin limitarla.

Ejemplos

- 50 El número de viscosidad del poliarilenéter (P) fue determinado en solución al 1 % en N-metil-2-pirrolidona a 25°C según ISO 1628. Se determinó la fracción de grupos OH mediante titulación potenciométrica. Se determinó la fracción de potasio mediante espectrometría atómica.

La evaluación del precipitado ocurrió según los siguientes criterios:

- decoloración del medio de precipitación NMP/agua
- turbidez del medio de precipitación 1 minuto después de desconectar el agitador
- rendimiento de polímero

- 5 La precipitación ocurrió mediante adición gota a gota de una solución de polímero con un contenido de polímero entre 20 y 22 % en peso en una mezcla de agua/NMP en la relación 80/20 a temperatura ambiente.

Para la evaluación de la estabilidad al color se calentaron los productos bajo aire a 200°C y se clasificó el cambio surgido de modo semicuantitativo según ++, +, 0, - y -.

Ejemplo de comparación V1: síntesis de OH-PES-OH con $M_n=25.000$ g/mol

- 10 El poliariléneter (P-1) fue obtenido mediante policondensación aromática nucleofílica de 574,16 g de diclorodifenilsulfona, 509,72 g de dihidroxidifenilsulfona, bajo el efecto de 290,24 g de carbonato de potasio en 1000 ml de NMP. Esta mezcla fue mantenida por 6 horas bajo atmósfera de nitrógeno a 190°C. Después se diluyó la carga mediante adición de 1000 ml de NMP, se separaron los componentes sólidos mediante filtración y se aisló el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/4. Después de meticuloso lavado con agua se secó el producto al vacío 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 55,2 ml/g.
- 15

Ejemplo 2: Síntesis de OH-PES-OH con $M_n=25.000$ g/mol

- 20 El poliariléneter (P-2) fue obtenido mediante policondensación aromática nucleofílica de 574,16 g de diclorodifenilsulfona, 509,72 g de dihidroxidifenilsulfona, bajo el efecto de 290,24 g de carbonato de potasio en 1000 ml de NMP. Esta mezcla fue mantenida por 6 horas bajo atmósfera de nitrógeno a 190°C. Después se diluyó la carga mediante adición de 1000 ml de NMP, se separaron los componentes sólidos mediante filtración. A continuación se añadieron 5,54 g de ácido succínico a 80°C y se agitó por 30 minutos. Se aisló el polímero entonces mediante precipitación en NMP/agua 1/4. Después de meticuloso lavado con agua se secó el producto al vacío a 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 54,9 ml/g.

Ejemplo de comparación V3: Síntesis de OH-PES-OH con $M_n=20.000$ g/mol

- 25 El poliariléneter (P-3) fue obtenido mediante policondensación aromática nucleofílica de 574,16 g de diclorodifenilsulfona, 512,09 g de dihidroxidifenilsulfona, bajo el efecto de 290,24 g de carbonato de potasio en 1000 ml NMP. Esta mezcla fue mantenida por 6 horas a 190°C. Después se diluyó la carga mediante adición de 1000 ml de NMP, se separaron los componentes sólidos mediante filtración. A continuación se aisló el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/4. Después de meticuloso lavado con agua se secó el producto al vacío a 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 52,5 ml/g.
- 30

Ejemplo 4: Síntesis de OH-PES-OH con $M_n=20.000$ g/mol

- 35 El poliariléneter (P-4) fue obtenido mediante policondensación aromática nucleofílica de 574,16 g de diclorodifenilsulfona, 512,09 g de dihidroxidifenilsulfona, bajo el efecto de 290,24 g de carbonato de potasio en 1000 ml de NMP. Esta mezcla fue mantenida por 6 horas a 190°C. Después se diluyó la carga mediante adición de 1000 ml de NMP, se separaron los componentes sólidos mediante filtración. A continuación se añadió 6,2 g de ácido succínico a 80°C y se agitó por 30 minutos. Después se aisló el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/4. Después de meticuloso lavado con agua se secó el producto al vacío a 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 52,6 ml/g.

Ejemplo de comparación V5: Síntesis de OH-PES-OH con $M_n=20.000$ g/mol

- 40 El poliariléneter (P-5) fue obtenido mediante policondensación aromática nucleofílica de 574,16 g de diclorodifenilsulfona, 512,09 g de dihidroxidifenilsulfona, bajo el efecto de 290,24 g de carbonato de potasio en 1000 ml de NMP. Esta mezcla fue mantenida por 6 horas a 190°C. Después se diluyó la carga mediante adición de 1000 ml de NMP, se separaron los componentes sólidos mediante filtración. A continuación se añadieron 8,13 ml de ácido fosfórico (al 85 %) a 80°C y se agitó por 30 minutos. Después se aisló el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/4. Después de meticuloso lavado con agua se secó el producto al vacío a 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 52,4 ml/g.
- 45

Ejemplo 6: Síntesis de OH-PES-OH con $M_n=20.000$ g/mol

- 50 El poliariléneter (P-6) fue obtenido mediante policondensación aromática nucleofílica de 574,16 g de diclorodifenilsulfona, 512,09 g de dihidroxidifenilsulfona, bajo el efecto de 290,24 g de carbonato de potasio en 1000 ml de NMP. Esta mezcla fue mantenida por 6 horas a 190°C. Después se diluyó la carga mediante adición de 1000 ml de NMP, se separaron los componentes sólidos mediante filtración. A continuación se añadieron 10,1 g de ácido cítrico a 80°C y se agitó por 30 minutos. Después se aisló el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/4.

Después de meticuloso lavado con agua se secó el producto al vacío a 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 52,6 ml/g.

Ejemplo de comparación V7: Síntesis de OH-PES-OH con $M_n=15.000$ g/mol, V7

5 El poliariléneter (P-7) fue obtenido mediante policondensación aromática nucleofílica de 574,16 g de diclorodifenilsulfona, 516,07 g de dihidroxidifenilsulfona, bajo el efecto de 290,24 g de carbonato de potasio en 1000 ml de NMP. Esta mezcla fue mantenida por 6 horas a 190°C. Después se diluyó la carga mediante adición de 1000 ml de NMP, se separaron los componentes sólidos mediante filtración. Después se aisló el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/4. Después de meticuloso lavado con agua se secó el producto al vacío a 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 38,3 ml/g.

10 **Ejemplo 8: Síntesis de OH-PES-OH con $M_n=15.000$ g/mol**

15 El poliariléneter (P-8) fue obtenido mediante policondensación aromática nucleofílica de 574,16 g de diclorodifenilsulfona, 512,09 g de dihidroxidifenilsulfona, bajo el efecto de 290,24 g de carbonato de potasio en 1000 ml de NMP. Esta mezcla fue mantenida por 6 horas a 190°C. Después se diluyó la carga mediante adición de 1000 ml de NMP, se separaron los componentes sólidos mediante filtración. A continuación se añadieron a 80°C 13,1 g de ácido cítrico y se agitó por 30 minutos. Después se aisló el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/4. Después de meticuloso lavado con agua se secó el producto al vacío a 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 39,4 ml/g.

Ejemplo de comparación V9: Síntesis de OH-PES-OH con $M_n=15.000$ g/mol

20 El poliariléneter (P-7) fue obtenido mediante policondensación aromática nucleofílica de 574,16 g de diclorodifenilsulfona, 516,07 g de dihidroxidifenilsulfona, bajo el efecto de 290,24 g de carbonato de potasio en 1000 ml de NMP. Esta mezcla fue mantenida por 6 horas a 190°C. Después se diluyó la carga mediante adición de 1000 ml de NMP, se separaron los componentes sólidos mediante filtración. A continuación se añadieron a 80°C 0,81 ml de HCl concentrado y se agitó por 30 minutos. Después se aisló el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/4. Después de meticuloso lavado con agua se secó el producto al vacío a 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 40,2 ml/g.

Ejemplo de comparación V10: Síntesis de OH-PES-OH con $M_n=15.000$ g/mol

30 El poliariléneter (P-7) fue obtenido mediante policondensación aromática nucleofílica de 574,16 g de diclorodifenilsulfona, 516,07 g de dihidroxidifenilsulfona, bajo el efecto de 290,24 g de carbonato de potasio en 1000 ml NMP. Esta mezcla fue mantenida por 6 horas a 190°C. Después se diluyó la carga mediante adición de 1000 ml de NMP, se separaron los componentes sólidos mediante filtración. A continuación se añadieron a 80°C 0,79 ml de ácido acético al 96% y se agitó por 30 minutos. Después se aisló el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/4. Después de meticuloso lavado con agua se secó el producto al vacío a 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 39,7 ml/g.

Tabla 1:

Ejemplo	V1	2	V3	4	V5	6	V7	8	V9	V10
Resultado del manchado del precipitado	--	0	--	0	0	0	--	0	--	-
Turbidez	--	0	--	0	0	0	---	-	0	0
Rendimiento [%]	96,4	98,8	95,7	96,9	96,7	97,0	94,9	96,1	96,9	95,6

35 Resultados de almacenamiento en caliente:

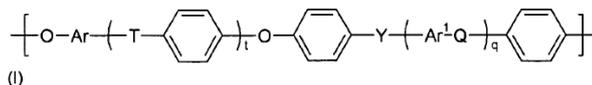
Color inicial	0	+	0	+	0	+	0	+	-	-
Color después de 24 h a 200 °C	0	0	-	0	-	0	-	0	-	-
Contenido de K [ppm]	420	280	410	260	470	280	570	310	270	320
Escala de ++ (muy buen resultado) a - (muy mal resultado)										

Las mezclas de polímero exhiben una elevada estabilidad a la temperatura y de color. La aparición de manchas y turbidez son claramente reducidas respecto al empleo de ácido acético o ácidos minerales. Las mezclas de polímero exhiben además una fracción claramente reducida de potasio.

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de una mezcla de polímeros que incluye las siguientes etapas en el orden a-b-c

(a) suministro de por lo menos una poliarileno sulfona (P), la cual está constituida por elementos constituyentes de la fórmula general I y en la cual más del 50 % de los grupos terminales presentes son grupos terminales fenolato, en presencia de un solvente polar aprótico (L)



5 con los siguientes significados

t, q: independientemente uno de otro 0, 1, 2 o 3,

10 Q, T, Y: independientemente uno de otro en cada caso un enlace químico o grupo, elegido de entre -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N-, -CR^aR^b-, donde R^a y R^b representan en cada caso independientemente uno de otro un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂ o arilo C₆-C₁₈, donde por lo menos uno de Q, T e Y es diferente de -O- y por lo menos uno de Q, T e Y representa -SO₂- y

Ar, Ar¹: independientemente uno de otro un grupo arileno con de 6 a 18 átomos de carbono, donde la poliarileno sulfona (P) es suministrada en forma de una solución en un solvente polar aprótico

(b) adición de por lo menos un ácido carboxílico polifuncional, y

(c) aislamiento de la mezcla de polímeros como materia sólida.

15 2. Método según la reivindicación 1, donde Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T = SO₂ e Y = SO₂.

3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, donde por lo menos 80 % de los grupos terminales del poliarileno éter o de los poliarileno éteres (P) son grupos terminales fenolato.

20 4. Método para la producción de una mezcla de polímeros según las reivindicaciones 1 a 3, donde el suministro del poliarileno éter o de los poliarileno éteres (P) ocurre en la etapa (a) mediante reacción de por lo menos un compuesto de partida de la estructura X-Ar-Y (A1) con por lo menos un compuesto de partida de la estructura HO-Ar¹-OH (A2) en presencia de un solvente (L) y una base (B), donde

- Y es un átomo de halógeno,

- X es elegido de entre átomos de halógeno y OH y

- Ar y Ar¹ representan independientemente uno de otro un grupo arileno con 6 a 18 átomos de carbono.

25 5. Método según las reivindicaciones 1 a 4, donde según la etapa (b) se añade por lo menos un ácido carboxílico polifuncional elegido de entre ácido succínico y ácido cítrico.

6. Método según las reivindicaciones 1 a 5, donde como solvente (L) se emplea N-metil-2-pirrolidona.

7. Método según las reivindicaciones 1 a 6, donde en la etapa (c) mediante una precipitación del poliarileno éter (P), ocurre el aislamiento de la mezcla de polímeros como materia sólida.

30 8. Método según las reivindicaciones 1 a 7, donde en la etapa (c) ocurre la obtención de la mezcla de polímeros como materia sólida mediante precipitación, debido a la adición de la solución de la etapa (b) a una mezcla de agua y N-metilpirrolidona.

9. Método según las reivindicaciones 1 a 8, donde a continuación de la etapa (a) y antes de la etapa (b) se ejecuta una filtración de la solución de polímero.

35 10. Método según las reivindicaciones 1 a 9, donde la cantidad añadida de ácido carboxílico polifuncional es de 25 a 200 % molar, referido a la cantidad de sustancia de grupos terminales fenólicos en el poliarileno éter (P).

11. Método según las reivindicaciones 4 a 10, donde la relación molar de los compuestos de partida A2/A1 al comienzo de la reacción según la etapa (a) es de 1,005 a 1,2.

40 12. Método según las reivindicaciones 1 a 11, donde el ácido carboxílico polifuncional exhibe un peso molecular promedio numérico de 90 a 1500 g/mol.