

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 367**

51 Int. Cl.:

C08G 75/23 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2010 E 10724452 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2440599**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de copolímeros de bloque de poliariléneter**

30 Prioridad:

08.06.2009 EP 09162139

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.12.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WEBER, MARTIN;
SCHMIDT, CHRISTIAN;
KHVOROST, ALEXANDER;
GIBON, CECILE y
MALETZKO, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 436 367 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de copolímeros de bloque de poliarilenéter

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros de bloque de poliarilenéter que comprende en una primera etapa la reacción al menos de un compuesto de dihidroxilo aromático que comprende 4,4'-dihidroxibifenilo en exceso molar y al menos de un compuesto de dihalógeno aromático con formación de un polímero de polibifenilsulfona, y a continuación en una segunda etapa la reacción del polímero de polibifenilsulfona con al menos un compuesto de dihidroxilo aromático y al menos un compuesto de dihalógeno aromático.

10 Los copolímeros de bloque de poliarilensulfona que pueden obtenerse así se usan para la fabricación de piezas moldeadas, fibras, películas o espumas.

Los polímeros de polibifenilsulfona pertenecen al grupo de los poliarilenéteres, y con ello a la clase de los termoplásticos de altas prestaciones. Junto a la alta resistencia a la deformación por calor, los polímeros de polibifenilsulfona presentan una resistencia al choque en probeta entallada extraordinaria y excelente comportamiento en fuego.

15 La preparación de polímeros de polibifenilsulfona se conoce por ejemplo por el documento DE 1957091 y el documento EP 000361. El documento WO 2000/018824 da a conocer un procedimiento para la preparación de polímeros de polibifenilsulfona con una baja proporción de oligómeros cíclicos. El documento EP 1272547 describe polímeros de polibifenilsulfona con color propio especialmente bajo, obtenidos mediante condensación equimolar de los monómeros 4,4'-dihidroxibifenilo y 4,4'-diclorodifenilsulfona en presencia de carbonato de potasio finamente dividido.

20 Por el documento WO 2005/095491 se sabe que pueden prepararse copolímeros de bloque con distintos segmentos de poliarilenéter mediante acoplamiento de bloques preparados por separado. Además del gran gasto en la reacción industrial de esta estrategia de síntesis, sobre todo la falta de control de la estequiometría representa un inconveniente de este procedimiento, sobre todo cuando deben acoplarse bloques con pesos moleculares superiores a 5000 g/mol, dado que la determinación de las respectivas longitudes de bloque está sujeta a errores, lo que limita o impide con frecuencia la exactitud necesaria en el ajuste de las longitudes de bloque y pesos moleculares accesibles.

25 Los polímeros de bloque de polibifenilsulfona que pueden obtenerse según el estado de la técnica presentan además una resistencia al choque en probeta entallada insuficiente en muchos casos así como propiedades ópticas con frecuencia insuficientes.

30 Por tanto era un objetivo de la presente invención facilitar un procedimiento para la preparación de copolímeros de bloque con bloques de polibifenilsulfona y otros poliarilenéteres, que fuera sencillo de realizar. El procedimiento debía permitir además la preparación de copolímeros de bloque de polibifenilsulfona especialmente de alto peso molecular.

35 Además era un objetivo de la presente invención facilitar copolímeros de bloque de polibifenilsulfona que presentaran propiedades mecánicas superiores, en particular una alta resistencia al choque en probeta entallada. Los copolímeros de bloque de polibifenilsulfona debían presentar además propiedades ópticas mejoradas en comparación con los copolímeros de bloque conocidos, en particular una transparencia más alta y una dispersión de la luz más baja.

40 El presente objetivo se soluciona mediante un procedimiento para la preparación de copolímeros de bloque de poliarilenéter de acuerdo con la reivindicación 1.

Por polímeros de polibifenilsulfona debe entenderse poliétersulfonas que comprenden 4,4'-dihidroxibifenilo como unidad monomérica. La polibifenilsulfona incluso se conoce también como polifenilsulfona, se designa como PPSU y está constituida por las unidades monoméricas 4,4'-diclorodifenilsulfona y 4,4'-dihidroxibifenilo.

45 Ciertas formas de realización preferentes de la presente invención se explican en más detalle a continuación. Las formas de realización preferentes individuales pueden combinarse con otras sin abandonar el contexto de la presente invención.

Etapa (a)

50 De acuerdo con la invención, el componente (A1) está constituido por al menos un compuesto de dihidroxilo aromático y comprende 4,4'-dihidroxibifenilo. Además, el componente (A1) puede comprender además los siguientes compuestos:

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

- otros dihidroxibifenilos como 4,4'-bifenol, en particular 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;
- 5 - bisfenilmetanos, en particular bis(4-hidroxifenil)metano
- bisfenilciclohexanos, en particular bis(4-hidroxifenil)-2,2,4-trimetilciclohexano;
- bisfenilsulfonas, en particular bis(4-hidroxifenil)sulfona;
- bisfenilsulfuros, en particular bis(4-hidroxifenil)sulfuro;
- bisfenilcetonas, en particular bis(4-hidroxifenil)cetona;
- 10 - bisfenilhexafluoropropanos, en particular 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)hexafluoropropano; y
- bisfenilfluorenos, en particular 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno.

Preferentemente contiene el componente (A1) al menos el 50 %, en particular al menos el 60 %, de manera especialmente preferente al menos el 80 % en peso de 4,4'-dihidroxibifenilo. De manera muy especialmente preferente, el componente (A1) es 4,4'-dihidroxibifenilo, de modo que resulta polifenilensulfona (PPSU) como producto de reacción de acuerdo con la etapa (a).

De acuerdo con la invención, el componente (A2) está constituido por al menos un compuesto de dihalógeno aromático.

El experto conoce compuestos de dihalógeno aromáticos adecuados. Son compuestos (A2) adecuados en particular dihalógenodifenilsulfonas tales como 4,4'-diclorodifenilsulfona, 4,4'-difluorodifenilsulfona, 4,4'-dibromodifenilsulfona, bis(2-clorofenil)sulfonas, 2,2'-diclorodifenilsulfona y 2,2'-difluorodifenilsulfona.

Preferentemente se seleccionan los compuestos aromáticos del componente (A2) de 4,4'-dihalógenodifenilsulfonas, en particular 4,4'-diclorodifenilsulfona o 4,4'-difluorodifenilsulfona.

En una forma de realización muy especialmente preferente, el componente (A2) es 4,4'-diclorodifenilsulfona.

La proporción molar del componente (A1) con respecto a (A2) en la etapa (a) asciende preferentemente a de 1,005 con respecto a 1 a 1,2 con respecto a 1. El uso de un exceso del componente (A1) sirve para la facilitación de grupos funcionales reactivos que se hacen reaccionar posteriormente en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención. El exceso del componente (A1) contribuye además a reducir, en particular con altas conversiones, el contenido en cloro unido al polímero.

La proporción molar de los componentes (A1) con respecto a (A2) asciende en particular a de 1,005 a 1,1. En una forma de realización especialmente preferente, la proporción molar de los componentes (A1) con respecto a (A2) asciende a de 1,005 a 1,08, en particular de 1,01 a 1,05, de manera muy especialmente preferente de 1,015 a 1,04. De este modo puede regularse y controlarse de manera especialmente eficaz el peso molecular.

Es ventajoso para la presente invención seleccionar las condiciones de reacción en la etapa (a) de modo que la conversión (U) ascienda al menos al 90%, en particular al menos al 95%, de manera especialmente preferente al menos al 98%. Por conversión U se entiende en el contexto de la presente invención la proporción molar de los grupos reactivos que han reaccionado (es decir grupos hidroxilo y cloro).

La reacción en la etapa (a) se realiza preferentemente en un disolvente que comprende NMP (N-metil-2-pirrolidona).

Se encontró sorprendentemente que un contenido especialmente bajo en cloro unido a polímero se encuentra cuando como disolvente se usa uno tal que comprenda N-metil-2-pirrolidona. Se prefiere muy especialmente como disolvente N-metil-2-pirrolidona. La N-metil-2-pirrolidona contribuye al mismo tiempo a una alta conversión de los componentes (A1) y (A2), dado que la reacción de los monómeros que se usan de acuerdo con la invención discurre de manera especialmente eficaz.

Disolventes que pueden usarse en el contexto de la presente invención como alternativa a o en mezcla con N-metil-2-pirrolidona (NMP) son otros disolventes apróticos polares distintos de NMP. Los disolventes adecuados presentan a este respecto un punto de ebullición en el intervalo de 80 °C a 320 °C, en particular de 100 °C a 280 °C, preferentemente de 150 °C a 250 °C. Son disolventes apróticos polares adecuados por ejemplo éteres de alto punto de ebullición, ésteres, cetonas, hidrocarburos halogenados asimétricamente, anisol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N-etil-2-pirrolidona y sulfolano. Sin embargo se prefiere especialmente como disolvente N-metil-2-pirrolidona (NMP).

La reacción de los compuestos de partida se realiza en presencia de una base (Ba), para elevar la reactividad frente a los sustituyentes de halógeno de los compuestos de partida (A2). Es preferente preparar partiendo de los compuestos de dihidroxilo aromáticos (A1) mencionados anteriormente mediante adición de una base (Ba) sus sales de dipotasio o de disodio y llevarlas a reacción con el componente (A2).

La base (Ba) se usa preferentemente en una proporción molar de 1 a 1,3 en relación con la cantidad molar del componente (A1).

Son bases adecuadas carbonato alcalino anhidro, preferentemente carbonato de sodio, de potasio, de calcio o mezclas de los mismos, prefiriéndose muy especialmente carbonato de potasio, en particular carbonato de potasio finamente dividido. Una combinación especialmente preferente es N-metil-2-pirrolidona como disolvente y carbonato de potasio como base.

- 5 La reacción de los compuestos de partida (A1) y (A2) se realiza a una temperatura de 80 °C a 250 °C, preferentemente de 100 °C a 220 °C, limitándose el límite superior de la temperatura por el punto de ebullición del disolvente.

La reacción se realiza preferentemente en un intervalo de tiempo de 1 h a 12 h, en particular de 3 h a 8 h.

- 10 Ha resultado además ventajoso ajustar, en el contexto de la etapa (a), la cantidad del polímero de polibifenilsulfona con respecto al peso total de la mezcla de polímero de polibifenilsulfona y disolvente del 10 % al 70 % en peso, preferentemente del 15 % al 50 % en peso.

Etapa (b)

- 15 El componente (B1) está constituido de acuerdo con la invención por al menos un compuesto de dihidroxilo aromático. El experto conoce compuestos de dihidroxilo aromáticos adecuados y corresponden a los compuestos mencionados en el componente (A1).

Preferentemente, el componente (B1) no comprende sin embargo 4,4'-dihidroxibifenilo.

Los compuestos de dihidroxilo aromáticos preferentes como componente (B1) son en particular:

- dihidroxibencenos, en particular hidroquinona y resorcina;
- dihidroxinaftalenos, en particular 1,5-dihidroxinaftaleno, 1,6-dihidroxinaftaleno, 1,7-dihidroxinaftaleno y 2,7-dihidroxinaftaleno;
- otros dihidroxibifenilos como 4,4'-bifenol, en particular 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
- bisfenilciclohexanos, en particular bis(4-hidroxifenil)-2,2,4-trimetilciclohexano;
- 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.

El componente (B1) es de manera especialmente preferente 4,4'-dihidroxidifenilsulfona.

El componente (B2) está constituido por acuerdo con la invención de al menos un compuesto de dihalógeno aromático.

- 35 El experto conoce compuestos de dihalógeno aromáticos adecuados como componente (B2) y corresponden a los compuestos mencionados en el componente (A2). Los compuestos (B2) adecuados son en particular dihalógenodifenilsulfonas tales como 4,4'-diclorodifenilsulfona, 4,4'-difluorodifenilsulfona, 4,4'-dibromodifenilsulfona, bis(2-clorofenil)sulfonas, 2,2'-diclorodifenilsulfona y 2,2'-difluorodifenilsulfona.

- 40 Preferentemente se seleccionan los compuestos de dihalógeno aromáticos (B2) de 4,4'-dihalógenodifenilsulfonas, en particular 4,4'-diclorodifenilsulfona y 4,4'-difluorodifenilsulfona.

De manera muy especialmente preferente, el componente (B2) es 4,4'-diclorodifenilsulfona.

La realización de la etapa de procedimiento (b) se realiza de manera análoga a la etapa (a).

- 45 En el contexto de la etapa (b) se realiza la adición de los componentes (B1) y (B2) directamente a la mezcla de reacción de la etapa (a). Además se añade preferentemente la base (Ba) directamente a la mezcla de reacción de la etapa (a).

Es una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención que éste permita ajustar las longitudes de bloque de los bloques y en particular la longitud de bloque de los bloques de polímero de polibifenilsulfona de manera dirigida. Esto conduce a una alta uniformidad de los copolímeros de bloque resultantes, permitiendo el control o el ajuste dirigido de sus propiedades físicas.

- 50 Para ello se realiza el cálculo de las respectivas cantidades de los componentes (B1), (B2) y la base (Ba) considerando la longitud de bloque promedio y la cantidad en peso de los componentes policondensados en la etapa (a). Suponiendo que la reacción en la etapa (a) se realiza de manera cuantitativa (y sin considerar ciclos que se

- forman potencialmente), se calculan los valores para el peso molecular promediado en número Mn y la cantidad de polímero y se usan como magnitudes de referencia. Partiendo de estos valores, el experto calcula la cantidad ya existente de grupos hidroxilo según procedimientos conocidos. El experto conoce ahora en la realización del procedimiento de acuerdo con la invención la longitud de bloque promedio y el número de grupos hidroxilo de los bloques de polímero de polibifenilsulfona y selecciona la cantidad de los componentes (B1) y (B2) de manera correspondiente a las longitudes de bloque deseadas para los bloques que resultan de la etapa (b). La longitud de bloque promedio de los bloques resultantes de la etapa (b) está sujeta a la estadística de la policondensación conocida por el experto.
- El procedimiento de acuerdo con la invención conduce preferentemente a copolímeros de bloque con estructura definida de múltiples bloques.
- La proporción molar del componente (B2) con respecto al componente (B1) asciende preferentemente a de 1 a 1,2, en particular de 1,005 a 1,1 y de manera especialmente preferente de 1,01 a 1,05. Cuanto más alta sea la proporción molar, más baja es la longitud de bloque del bloque que resulta del componente (B1) y (B2). El experto conoce las correspondientes relaciones.
- El experto selecciona la cantidad molar de los componentes (B1) y (B2) en la proporción con respecto a la cantidad molar de los componentes (A1) y (A2) de modo que éste obtiene la longitud de bloque deseada de los bloques de la etapa (a) en la proporción con respecto a los bloques de la etapa (b).
- La reacción de los compuestos de partida se realiza de manera análoga a la etapa (a) preferentemente en presencia de una base (Ba), para elevar la reactividad frente a los sustituyentes de halógeno de los compuestos de partida (B2). Es preferente preparar partiendo de los compuestos de dihidroxilo aromáticos (B1) mencionados anteriormente en primer lugar mediante adición de una base (Ba) sus sales de dipotasio o de disodio y a continuación llevarlas a reacción con el componente (B2).
- Preferentemente, las bases son anhídras. Ciertas bases adecuadas son carbonato alcalino en particular anhídrico, preferentemente carbonato de sodio, de potasio, de calcio o mezclas de los mismos, prefiriéndose muy especialmente carbonato de potasio, en particular carbonato de potasio finamente dividido. Una combinación especialmente preferente es N-metil-2-pirrolidona como disolvente y carbonato de potasio como base.
- La base (Ba) se usa preferentemente en exceso en una proporción molar de 1,01 a 1,3 en relación con el componente (B1).
- La reacción de los compuestos de partida (B1) y (B2) así como el producto de reacción de la etapa (a) se realiza habitualmente a una temperatura de 80 °C a 250 °C, preferentemente de 100 °C a 220 °C, limitándose el límite superior de la temperatura por el punto de ebullición del disolvente.
- La reacción de acuerdo con la etapa (b) se realiza preferentemente en un intervalo de tiempo de 1 h a 12 h, en particular de 3 h a 8 h.
- Ha resultado además ventajoso ajustar, en el contexto de la etapa (b), la cantidad del copolímero de bloque de poliariéneter resultante con respecto al peso total de la mezcla de polímero de polibifenilsulfona y disolvente del 10 % al 80 % en peso, preferentemente del 15 % al 50 % en peso.
- En otra forma de realización preferente, que puede vincularse ventajosamente a las formas de realización mencionadas anteriormente, se realiza a continuación de la etapa (b) de acuerdo con la etapa (c) una reacción con al menos un compuesto de halógeno orgánico. De este modo se hacen reaccionar posteriormente los grupos terminales hidroxilo reactivos y se impide otra construcción de la cadena polimérica durante el procesamiento.
- El compuesto de halógeno orgánico es preferentemente un haluro de alquilo, en particular un cloruro de alquilo, de manera especialmente preferente haluro de metilo, en particular cloruro de metilo.
- Ha resultado ventajoso realizar a continuación de la etapa (b) y eventualmente la etapa (c) una filtración de la disolución polimérica. De este modo se elimina la fracción salina formada en la policondensación así como cuerpos de gel eventualmente formados.
- La obtención del copolímero de bloque se realiza preferentemente mediante precipitación en un medio de precipitación adecuado. Como medio de precipitación se usa en particular una mezcla de agua y NMP, preferentemente una mezcla de agua y NMP en la proporción de 5 con respecto a 1 a 15 con respecto a 1. El producto así obtenido se lava y se seca habitualmente a continuación. El experto conoce procedimientos correspondientes para el secado.
- Los copolímeros de bloque de polibifenilsulfona así obtenidos presentan preferentemente un contenido en cloro unido a polímero inferior a 800 ppm, en particular inferior a 750 ppm, de manera especialmente preferente inferior a 700 ppm. El límite inferior del contenido en cloro unido a polímero asciende de manera condicionada por el procedimiento habitualmente a al menos 400 ppm, en particular al menos 500 ppm.

El contenido en cloro del polímero que puede obtenerse corresponde al contenido en grupos terminales de cloro y se determina en el contexto de la presente invención por medio de espectroscopia atómica. El contenido en cloro unido a polímero se refiere en el contexto de la presente invención básicamente a la proporción en peso y puede indicarse como alternativa en mg por kg de peso del polímero.

- 5 Las composiciones poliméricas que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan de manera especialmente preferente un contenido en cloro unido a polímero inferior a 700 ppm y al mismo tiempo una proporción de disolvente residual inferior a 500 ppm.

Los copolímeros de bloque de poliarilensulfona que pueden obtenerse así son adecuados en particular para la preparación de piezas moldeadas, fibras, películas o espumas.

- 10 Los siguientes ejemplos explican en más detalle la invención, sin limitar a ésta.

Ejemplos

El índice de viscosidad de las polifenilensulfonas se determinó en disolución al 1 % de N-metilpirrolidona a 25 °C.

Los ensayos de tracción se realizaron según la norma ISO 527 que determina la resistencia al choque en probeta entallada según la norma ISO 179 1eA.

- 15 Los monómeros usados (4,4'-diclorodifenilsulfona, 4,4'-dihidroxibifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona) tenían una pureza superior al 99,5 %.

Ejemplo comparativo C1

Preparación de un copolímero de bloque que comprende PPSU y poliétersulfona (PPSU-b-PES) en el procedimiento de 2 etapas

- 20 a) Síntesis de PPSU con grupos OH

Se obtuvo PPSU mediante policondensación aromática nucleófila de 551,62 g (1,9215 mol) de 4,4'-diclorodifenilsulfona, 372,42 g (2,000 mol) de 4,4'-dihidroxibifenilo, con la acción de 284,71 g (2,06 mol) de carbonato de potasio en 2000 ml de NMP. Esta mezcla se mantuvo durante 6 horas a 180 °C. Después se diluyó la mezcla básica mediante adición de 1000 ml de NMP. Tras enfriar a 80 °C se dejó salir la suspensión.

- 25 Una parte del material se procesó, es decir los componentes sólidos se separaron por filtración y el polímero se aisló mediante precipitación en NMP/agua 1/9. Tras lavar cuidadosamente con agua se secó el producto a vacío a 120 °C durante 12 h.

- 30 El producto tenía un IV de 44,5 ml/g y un 0,019 % en peso de Cl así como un 0,22 % en peso de OH. Suponiendo que no existan otros grupos terminales, se obtuvo con ello un peso molecular promedio ponderado en número (Mn) de 15313 g/mol.

- b) Síntesis de PES con grupos terminales Cl

- 35 Se obtuvo PES mediante policondensación aromática nucleófila de 574,16 g (2,000 mol) de 4,4'-diclorodifenilsulfona, 477,64 g (1,9092 mol) de 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, con la acción de 290,24 g (2,100 mol) de carbonato de potasio en 1050 ml de NMP. Esta mezcla se mantuvo durante 8 horas a 190 °C. Después se diluyó la mezcla básica mediante adición de 1950 ml de NMP. Tras enfriar a 80 °C se dejó salir la suspensión. Una parte del material se procesó, es decir los componentes sólidos se separaron por filtración y el polímero se aisló mediante precipitación en NMP/agua 1/9. Tras lavar cuidadosamente con agua se secó el producto a vacío a 120 °C durante 12 h.

El producto tenía un IV de 41,5 ml/g y un 0,576 % en peso de Cl así como un 0,010 % en peso de OH. Suponiendo que no existan otros grupos terminales se obtuvo con ello un Mn de 11913 g/mol.

- 40 Síntesis del copolímero de bloque

- 45 Se combinaron 632,88 g de suspensión de a) (15,57 mmol de OH) y 421,46 g de suspensión de b) (15,57 mmol de Cl) en un matraz de 4 l y se calentaron durante 4 horas a 190 °C. Durante el tiempo de reacción se retiró cada hora una muestra y se determinó el índice de viscosidad. Tras 4 horas se enfrió la suspensión a 130 °C y entonces se introdujo durante una hora cloruro de metilo (15 l/h), se enfrió y se dejó salir. A continuación se eliminaron los componentes sólidos mediante filtración y el polímero se aisló mediante precipitación en NMP/agua 1/9. Tras lavar cuidadosamente con agua se secó el producto a vacío a 120 °C durante 12 h.

Las propiedades de este producto están expuestas en la tabla 1.

Ejemplo comparativo C2

Preparación de PPSU-b-PES en el procedimiento de dos etapas

a) Síntesis de PPSU con grupos OH

Se obtuvo PPSU mediante policondensación aromática nucleófila de 529,95 g (1,846 mol) de 4,4'-diclorodifenilsulfona, 372,42 g (2,000 mol) de 4,4'-dihidroxi-bifenilo, con la acción de 284,71 g (2,06 mol) de carbonato de potasio en 2000 ml de NMP. Esta mezcla se mantuvo durante 6 horas a 180 °C. Después se diluyó la mezcla básica mediante adición de 1000 ml de NMP. Tras enfriar a 80 °C se dejó salir la suspensión.

Una parte del material se procesó, es decir los componentes sólidos se separaron por filtración y el polímero se aisló mediante precipitación en NMP/agua 1/9. Tras lavar cuidadosamente con agua se secó el producto a vacío a 120 °C durante 12 h.

El producto tenía un IV de 25,3 ml/g y un 0,009 % en peso de Cl así como un 0,67 % en peso de OH. Suponiendo que no existan otros grupos terminales se obtuvo con ello un Mn de 5042 g/mol.

b) Síntesis de PES con grupos terminales Cl

Se obtuvo PES mediante policondensación aromática nucleófila de 574,16 g (2,000 mol) 4,4'-diclorodifenilsulfona, 455,94 g (1,8225 mol) 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, con la acción de 290,24 g (2,100 mol) de carbonato de potasio en 1050 ml de NMP. Esta mezcla se mantuvo durante 8 horas a 190 °C. Después se diluyó la mezcla básica mediante adición de 1950 ml de NMP. Tras enfriar a 80 °C se dejó salir la suspensión. Una parte del material se procesó, es decir los componentes sólidos se separaron por filtración y el polímero se aisló mediante precipitación en NMP/agua 1/9. Tras lavar cuidadosamente con agua se secó el producto a vacío a 120 °C durante 12 h.

El producto tenía un IV de 25,5 ml/g y un 1,19 % en peso de Cl así como un 0,010 % en peso de OH. Suponiendo que no existan otros grupos terminales se obtuvo con ello un Mn de 5857 g/mol.

20 Síntesis del copolímero de bloque PPSU-b-PES 5k/5k

Se combinaron 625,90 g de suspensión de a) (46,90 mmol de OH) y 609,31 g de suspensión de b) (46,90 mmol de Cl) en un matraz de 4 l y se calentaron durante 4 horas a 190 °C. Durante el tiempo de reacción se retiró cada hora una muestra y se determinó el índice de viscosidad. Tras 4 horas se enfrió la suspensión a 130 °C y entonces se introdujo durante una hora cloruro de metilo (15 l/h), se enfrió y se dejó salir.

25 A continuación se eliminaron los componentes sólidos mediante filtración y el polímero se aisló mediante precipitación en NMP/agua 1/9. Tras lavar cuidadosamente con agua se secó el producto a vacío a 120 °C durante 12 h.

Las propiedades de este producto están expuestas en la tabla 1.

Ejemplo 3: Síntesis de copolímeros de bloque en el procedimiento de una etapa (PPSU-b-PES 10k/10k)

30 En primer lugar se preparó un PPSU mediante reacción de 275,81 g (0,9607 mol) de 4,4'-diclorodifenilsulfona, 186,21 g (1,000 mol) de 4,4'-dihidroxi-bifenilo, con la acción de 142,36 g (1,03 mol) de carbonato de potasio en 1000 ml de NMP a 180 °C, duración de reacción 6 h. Entonces se añadieron otros 500 ml de NMP así como 287,08 g (1,0000 mol) de 4,4'-diclorodifenilsulfona, 238,82 g (0,9546 mol) de 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona y 145,12 g de carbonato de potasio. A 190 °C se agitó la suspensión entonces durante otras 6 h. Entonces se enfrió la mezcla de reacción a 130 °C y se hizo reaccionar durante 1 h con cloruro de metilo (15 l/h). Entonces se diluyó la mezcla de reacción con 1500 ml de NMP y tras enfriar a 80 °C se dejó salir la suspensión.

Los componentes sólidos se separaron por filtración y el polímero se aisló mediante precipitación en NMP/agua 1/9. Tras lavar cuidadosamente con agua se secó el producto a vacío a 120 °C durante 12 h.

Las propiedades del producto están expuestas en la tabla 1.

40 **Ejemplo 4: Síntesis de copolímeros de bloque en el procedimiento de el procedimiento de una etapa (PPSU-b-PES 5k/5k)**

45 En primer lugar se preparó un PPSU mediante reacción de 264,97 g (0,9230 mol) de 4,4'-diclorodifenilsulfona, 186,21 g (1,000 mol) de 4,4'-dihidroxi-bifenilo, con la acción de 142,36 g (1,03 mol) de carbonato de potasio en 1000 ml de NMP a 190 °C, duración de reacción 6 h. Entonces se añadieron otros 500 ml de NMP así como 287,08 g (1,0000 mol) de 4,4'-diclorodifenilsulfona, 227,97 g (0,9113 mol) de 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona y 145,12 g de carbonato de potasio. A 190 °C se agitó la suspensión entonces durante otras 6 h. Entonces se enfrió la mezcla de reacción a 130 °C y se hizo reaccionar durante 1 h con cloruro de metilo (15 l/h). Entonces se diluyó la mezcla de reacción con 1500 ml de NMP y tras enfriar a 80 °C se dejó salir la suspensión.

50 Los componentes sólidos se separaron por filtración y el polímero se aisló mediante precipitación en NMP/agua 1/9. Tras lavar cuidadosamente con agua se secó el producto a vacío a 120 °C durante 12 h.

Las propiedades del producto están expuestas en la tabla 1.

ES 2 436 367 T3

El índice de viscosidad de los polímeros se determinó en una disolución al 1 % de N-metilpirrolidona a 25 °C.

Los productos obtenidos se granularon a una temperatura de masa de 385 °C en una prensa extrusora de doble husillo (PTW 18). El procesamiento para obtener probetas se realizó a 385 °C de temperatura de masa y 160 °C de temperatura de herramienta.

- 5 La resistencia al choque en probeta entallada se determinó según la norma ISO 179 1eA en barras ISO. Se determinaron la transparencia y la dispersión (turbidez interior) en discos redondos de espesor 2 mm según la norma DIN 53236 (transparencia) y la norma ASTM D 1003 (turbidez interior).

Tabla 1:

Ensayo	C1	C2	3	4
Peso molar de bloques (teórico)	10k/10k	5k/5k	10k/10k	5k/5k
IV	74,0	63,1	97,6	94,7
ak [kJ/m ²]	11,9	10,8	20,2	18,9
Transparencia [%]	83,2	84,1	86,1	86,2
Turbidez interior [%]	6,8	6,7	4,2	3,9

- 10 El procedimiento de acuerdo con la invención permite por consiguiente la preparación de copolímeros de poliariléneter de alto peso molecular con alta resistencia al choque en probeta entallada. Además, los productos preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan también otras propiedades ópticas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de copolímeros de bloque de poliarienéter que comprende
 - (a) la reacción de los componentes
 - (A1) constituido por al menos un compuesto de dihidroxilo aromático y
 - (A2) constituido por al menos un compuesto de dihalógeno aromático con formación de un polímero de polibifenilsulfona, comprendiendo el componente (A1) 4,4'-dihidroxibifenilo y realizándose la reacción de acuerdo con la etapa (a) con un exceso molar del componente (A1), y a continuación
 - (b) la reacción del polímero de polibifenilsulfona con los componentes
 - (B1) constituido por al menos un compuesto de dihidroxilo aromático y
 - (B2) constituido por al menos un compuesto de dihalógeno aromático, realizándose la reacción de los compuestos de partida en presencia de carbonato alcalino anhidro y realizándose en el contexto de la etapa (b) la adición de los componentes (B1) y (B2) directamente a la mezcla de reacción de la etapa (a).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la proporción molar del componente (A1) con respecto a (A2) en la etapa (a) asciende a de 1,005 con respecto a 1 a 1,2 con respecto a 1.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el componente (A1) contiene al menos el 50 % en peso de 4,4'-dihidroxibifenilo.
4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el componente (A1) es 4,4'-dihidroxibifenilo.
5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el componente (A2) es 4,4'-diclorodifenilsulfona.
6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el componente (B2) es 4,4'-diclorodifenilsulfona.
7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el componente (B1) es 4,4'-dihidroxidifenilsulfona.
8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la reacción en la etapa (a) y en la etapa (b) se realiza en un disolvente que comprende NMP.
9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el carbonato alcalino anhidro se usa en una proporción molar de 1 a 1,3 en relación con la cantidad molar del componente A1.
10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la reacción de los compuestos de partida (A1) y (A2) se realiza a una temperatura de 80 °C a 250 °C.
11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la reacción se realiza preferentemente en un intervalo de tiempo de 1 a 12 h.