

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 743**

51 Int. Cl.:

C08G 65/40 (2006.01)

C08G 65/48 (2006.01)

C08G 75/23 (2006.01)

C08G 69/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2010 E 10724418 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 2440597**

54 Título: **Copolímeros de bloque de poliarilenéter segmentados**

30 Prioridad:

08.06.2009 EP 09162164

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

20.01.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GIBON, CECILE;
WEBER, MARTIN;
GAYMANS, REINOUD J. y
STEPHEN, RANIMOL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 438 743 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

Copolímeros de bloque de poliarilenéter segmentados

La presente invención se refiere a copolímeros de bloque de poliarilenéter de acuerdo con la fórmula general A-K-X-KA, en la que

- 5 - -X- es un segmento de poliarilenéter con un peso molecular promedio en número de por lo menos 5.000 g/mol y
 - A- es un segmento de estructura general $R^2NH-(R^1-NH-CO-Ar-CO-NH)_n-R^1-NH-$, en la que R^1 es un grupo alquileo lineal o ramificado con de 2 a 12 átomos de C y Ar es un grupo arileno con de 6 a 18 átomos de C, R^2 se selecciona de ariloilo, alquiloilo y H y en la que n asciende en media ponderada numérica a de 1 a 3, y
 10 - cada A está unido a través de un grupo de acoplamiento K de estructura $-CO-Ar^3-CO-$ a X, en la que Ar^3 es un grupo aromático con de 6 a 18 átomos de C.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la producción de los copolímeros de bloque de poliarilenéter de acuerdo con la invención, a composiciones de polímero que contienen los copolímeros de bloque de poliarilenéter de acuerdo con la invención así como a su uso para la producción de cuerpos moldeados, películas, fibras o espumas.

- 15 Los poliarilenéteres pertenecen al grupo de los materiales termoplásticos de altas prestaciones y pueden usarse debido a su alta resistencia a productos químicos y estabilidad térmica en aplicaciones de altas exigencias. A partir de la bibliografía se conoce además que los poliarilenéteres funcionalizados pueden usarse como modificadores de la viscosidad de matrices 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 Sin embargo, la resistencia a fisuras de tensión y a disolventes de los poliarilenéteres no es satisfactoria para muchas aplicaciones.

Husken y col., Polymer 45 (2004), 4837-4843 describen copolímeros de bloque segmentados con segmentos de amida homogéneos, que están constituidos por segmentos de poli(óxido de tetrametileno) y de tetramida.

- 25 El documento WO 03/070806 describe copolímeros de bloque segmentados que están constituidos por segmentos de amida con por lo menos 3 grupos amida y segmentos a base de polímeros con alta temperatura de transición vítrea. Los copolímeros de bloque presentan una estructura de múltiples bloques, en la que están unidos entre sí de manera alterna los segmentos mencionados. La estructura segmentada lleva a una rápida cristalización a partir de la masa fundida.

- 30 Una estructura de múltiples bloques segmentada de este tipo con propiedades mecánicas comparables sin embargo no lleva a una mejora suficiente para todas las aplicaciones de la resistencia a disolventes y a fisuras de tensión de los polímeros amorfos con alta temperatura de transición vítrea.

Era un objetivo de la presente invención proporcionar un material a base de poliarilenéteres, que no presentara las desventajas mencionadas o en baja medida.

- 35 En particular un objetivo de la presente invención consistía en proporcionar materiales que presentaran una alta resistencia a fisuras de tensión con al mismo tiempo alta resistencia al impacto, alta temperatura de transición vítrea y alta resistencia. La resistencia a disolventes y a fisuras de tensión de poliarilenétersulfonas conocidas debería mejorarse sin obtener un empeoramiento significativo de las propiedades mecánicas.

- 40 Los objetivos mencionados anteriormente se resuelven mediante las composiciones de polímero de acuerdo con la invención y mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Mediante la optimización de la estructura de los copolímeros de bloque de poliarilenéter conocidos y mediante el desarrollo de un nuevo proceso de producción pudieron mejorarse las propiedades del material con respecto al estado de la técnica actual.

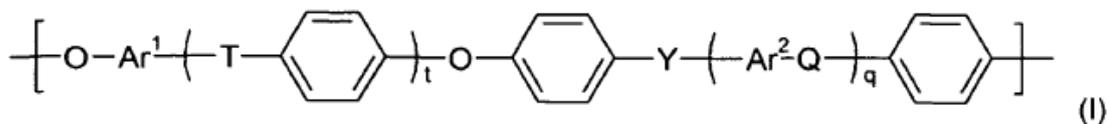
Formas de realización preferidas se desprenden de las reivindicaciones y de la siguiente descripción. Combinaciones de formas de realización preferidas no abandonan el marco de la presente invención.

- 45 Los copolímeros de bloque de poliarilenéter de acuerdo con la invención presentan una estructura de acuerdo con la fórmula general A-K-X-K-A, en la que

- -X- es un segmento de poliarilenéter con un peso molecular promedio en número de por lo menos 5.000 g/mol y
 - A- es un segmento de estructura general $R^2NH-(R^1-NH-CO-Ar-CO-NH)_n-R^1-NH-$, en la que R^1 es un grupo alquileo lineal o ramificado con de 2 a 12 átomos de C y Ar es un grupo arileno con de 6 a 18 átomos de C, R^2 se selecciona de ariloilo, alquiloilo y H y en la que n asciende en media ponderada numérica a de 1 a 3, y
 50 - cada A está unido a través de un grupo de acoplamiento K de estructura $-CO-Ar^3-CO-$ a X, en la que Ar^3 es un grupo arileno con de 6 a 18 átomos de C.

Segmento de poliarilenéter X

Preferentemente X está constituido por unidades de repetición de fórmula general I:



con los siguientes significados

- 5 t, q: independientemente entre sí 0, 1, 2 o 3,
 Q, T, Y: independientemente entre sí en cada caso un enlace químico o grupo, seleccionado de -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N-, -CR^aR^b-, representando R^a y R^b independientemente entre sí en cada caso un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₁₂ o arilo C₆-C₁₈, siendo por lo menos uno de Q, T e Y distinto de -O-, y por lo menos uno de Q, T e Y representa -SO₂- y
 Ar¹, Ar²: independientemente entre sí un grupo arileno con de 6 a 18 átomos de carbono.
- 10 El bloque X está unido a ambos lados preferentemente a través de un átomo de oxígeno con el grupo de acoplamiento K.

- 15 El peso molecular medio ponderado en número del bloque X, que asciende por lo menos a 5.000 g/mol, puede variar a lo largo de un amplio intervalo. Se prefiere que X presente un peso molecular promedio en número de por lo menos 10.000 g/mol, en particular por lo menos 15.000 g/mol y de manera especialmente preferente por lo menos 20.000 g/mol. Un peso molecular en este intervalo repercute de manera ventajosa en las propiedades mecánicas, en particular la resistencia al impacto y el alargamiento de rotura. El peso molecular medio ponderado en número se determina en el contexto de la presente invención por medio de cromatografía de permeación en gel en el disolvente tetrahidrofurano con un 0,1 % ácido trifluoroacético frente a poliestireno de estrecha distribución como patrón.

- 20 En caso de que Q, T o Y, en las suposiciones mencionadas anteriormente sea un enlace químico, ha de entenderse entonces por ello que el grupo adyacente a la izquierda y el grupo adyacente a la derecha se encuentran directamente enlazados entre sí a través de un enlace químico.

- Preferentemente Q, T e Y en la fórmula (I) se seleccionan no obstante independientemente entre sí de enlace químico y los grupos funcionales -O- y -SO₂-, con la condición de que por lo menos uno del grupo que consiste en Q, T e Y representa -SO₂-.

- 25 Siempre que Q, T o Y sean -CR^aR^b-, R^a y R^b representan independientemente entre sí en cada caso un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₁₂ o arilo C₆-C₁₈.

- 30 Grupos alquilo C₁-C₁₂ preferidos comprenden grupos alquilo saturados, lineales y ramificados con de 1 a 12 átomos de carbono. En particular han de mencionarse los siguientes restos: resto alquilo C₁-C₆, tal como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, 2- o 3-metil-pentilo y restos de cadena más larga tales como heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, laurilo no ramificado y los análogos ramificados una o varias veces de los mismos.

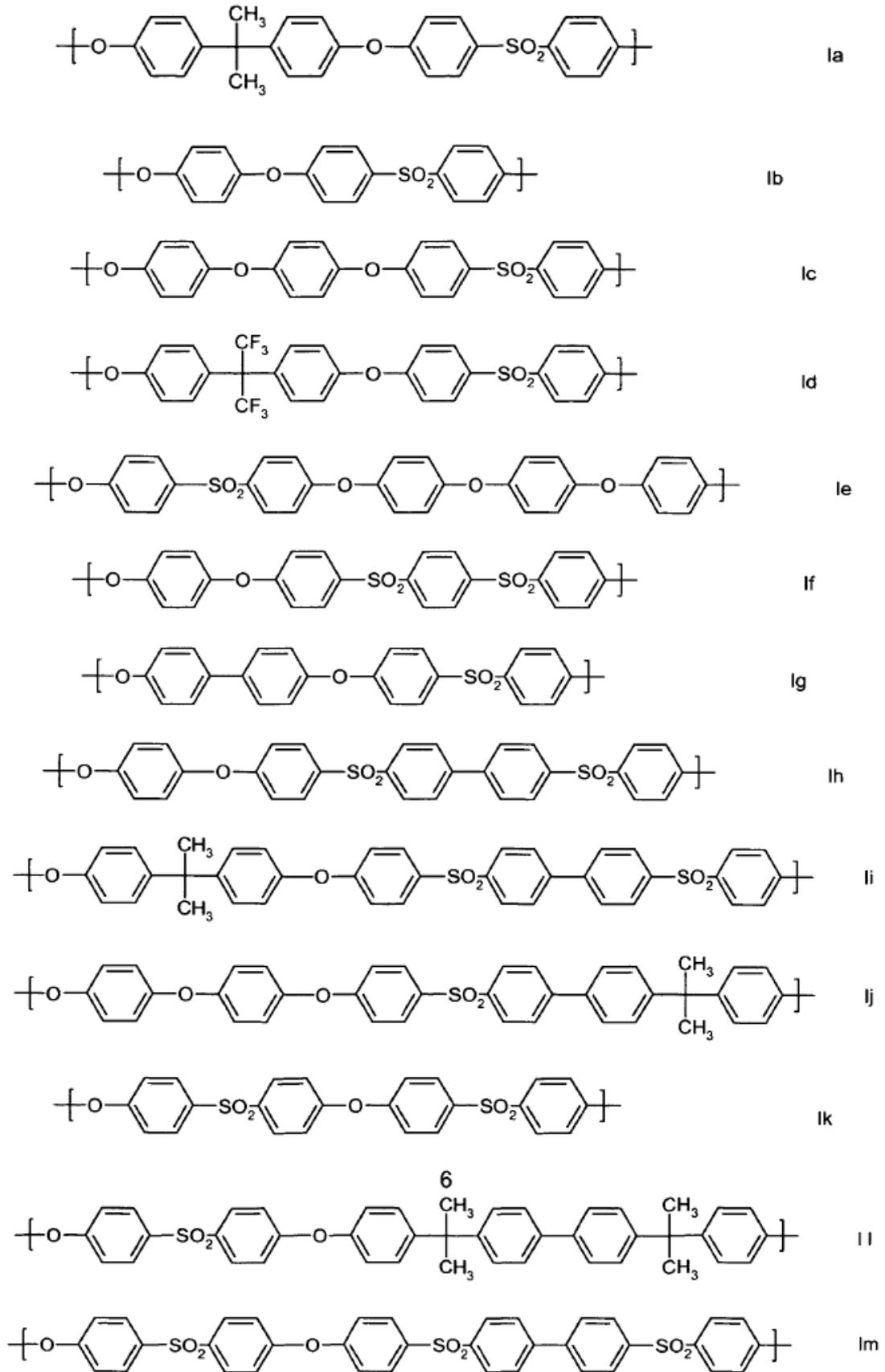
- 35 Como restos alquilo en los grupos alcoxilo C₁-C₁₂ que pueden utilizarse mencionados anteriormente se tienen en cuenta los grupos alquilo definidos anteriormente con de 1 a 12 átomos de carbono. Preferentemente, los restos cicloalquilo que pueden usarse comprenden en particular restos cicloalquilo C₃-C₁₂, tales como por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclopropilmetilo, ciclopropiletilo, ciclopropilpropilo, ciclobutilmetilo, ciclobutiletilo, ciclopentiletilo, -propilo, -butilo, -pentilo, -hexilo, ciclohexilmetilo, -dimetilo, -trimetilo.

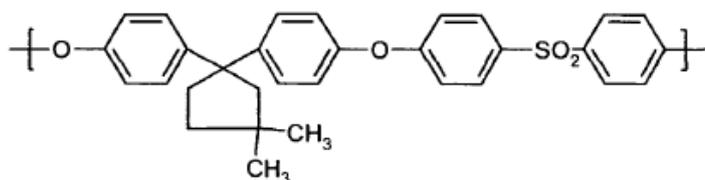
- 40 Ar¹ y Ar² significan independientemente entre sí un grupo arileno C₆-C₁₈. Ar¹ se deriva preferentemente de una sustancia aromática rica en electrones, que puede atacarse de manera ligeramente electrófila, que se selecciona preferentemente del grupo constituido por hidroquinona, resorcina, dihidroxinaftaleno, en particular 2, 7-dihidroxinaftaleno, y 4, 4'-bisfenol. Preferentemente Ar¹ es un grupo amileno C₆ o C₁₂ no sustituido.

- Como grupo arilenos C₆-C₁₈ Ar¹ y Ar² se tienen en cuenta en particular grupos fenileno, tales como 1, 2-, 1, 3- y 1, 4-fenileno, grupos naftaleno, tales como por ejemplo 1, 6-, 1, 7-, 2, 6- y 2, 7-naftaleno, así como los grupos amileno derivados de antraceno, fenantreno y naftaceno.

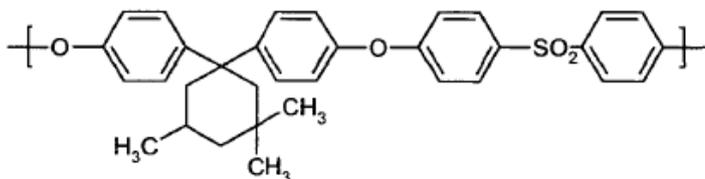
- 45 Preferentemente, Ar¹ y Ar² en la forma de realización preferida de acuerdo con la fórmula (I) se seleccionan independientemente entre sí del grupo constituido por 1, 4-fenileno, 1, 3-fenileno, naftaleno, en particular 2, 7-dihidroxinaftaleno, y 4, 4'-bisfenileno.

Unidades de repetición preferidas de acuerdo con la fórmula I son aquellas que contienen por lo menos una de las siguientes unidades estructurales recurrentes la a lo:





In



Io

Además de las unidades estructurales preferentemente presentes la a lo se prefieren también aquellas unidades estructurales en las que una o varias unidades de 1,4-dihidroxifenilo están sustituidas por unidades de resorcina o de dihidroxinaftaleno.

- 5 Como unidades estructurales de fórmula general I se prefieren especialmente las unidades estructurales la, Ig y Ik. Además se prefiere especialmente que los poliariléneteres estén constituidos esencialmente por una clase de unidades estructurales de fórmula general I, en particular a partir de una unidad estructural seleccionada de la, Ig e Ik. Las poliarilénetersulfonas a base de las unidades estructurales la, Ig o Ik se denominan en el contexto de la presente invención como polisulfona (PSU), polifenilensulfona (PPSU) o polietersulfona (PESU).

- 10 En una forma de realización especialmente preferida $Ar^1 = 1,4\text{-fenileno}$, $t = 1$, $q = 0$, $T = -C(CH_3)_2-$ e $Y = SO_2$. Esta estructura corresponde a polisulfona (PSU).

Segmento A

De acuerdo con la presente invención A- es un segmento de estructura general $R^2NH-(R^1-NH-CO-Ar-CONH)_n-R^1-NH-$, en la que

- 15 - R^1 es un grupo alquileo lineal o ramificado con de 2 a 12 átomos de C y
 - Ar es un grupo arileno con de 6 a 18 átomos de C,
 - R^2 se selecciona de ariloilo, alquiloilo y H,
 - en la que n asciende en media ponderada numérica de 1 a 3 y
 - en la que cada A está unido a través de un grupo de acoplamiento K de estructura $-CO-Ar^3-CO-$ a X, en la que
 20 Ar^3 es un grupo arileno con 6 a 18, preferentemente de 6 a 12 átomos de C.

R^1 es preferentemente un grupo hidrocarburo alifático lineal o ramificado, es decir grupo alquileo, con de 2 a 8 átomos de carbono, en particular un grupo hidrocarburo alifático lineal con de 2 a 8 átomos de carbono.

- 25 R^1 significa de manera especialmente preferente, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, dimetilpropileno, n-pentileno, n-hexileno (hexametileno), n-octileno o n-dodecileno. De manera muy especialmente preferente R^1 es hexametileno.

Ar significa así como Ar^3 preferentemente 1,4-fenileno, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-naftaleno, 1,8-naftaleno, 2,2', 2,4', o 4,4'-bifenileno. Preferentemente Ar = 1,4-fenileno.

De manera especialmente preferente R^1 es un grupo hidrocarburo alifático lineal (grupo alquileo) con de 2 a 8 átomos de carbono y Ar = 1,4-fenileno.

- 30 Preferentemente, n asciende en media numérica a de 1 a 2, en particular esencialmente a 1. De manera especialmente preferente n = 1. Esto lleva a una baja polidispersidad de los segmentos correspondientes y a una cristalinidad especialmente alta así como a propiedades ventajosas.

- 35 En una primera forma de realización preferida R^2 es ariloilo o alquiloilo. El término ariloilo caracteriza un grupo hidrocarburo aromático que está enlazado con un grupo carbonilo (aril-CO-). El término alquiloilo designa un grupo hidrocarburo alifático que está enlazado con un grupo carbonilo (alquil-CO-). Naturalmente, se tienen en cuenta también grupos aralifáticos que están enlazados con un grupo carbonilo (aralifat-CO-).

- 40 El uso de los grupos R^2 mencionados anteriormente (ariloilo o alquiloilo) presenta la ventaja de que el grupo amida adicional presente lleva a una mejora de la estabilidad térmica y a un aumento del punto de fusión de los segmentos A en los que se basan, lo que da como resultado una mayor diferencia de temperatura en relación con la Tg del segmento X. Con ello la masa fundida obtiene de manera ventajosa más tiempo para cristalizar. De manera especialmente preferida $R^2 = \text{ariloilo}$.

Los grupos ariloilo preferidos presentan la estructura Ar-CO-, teniendo Ar el significado definido anteriormente. El uso del mismo grupo Ar en el grupo ariloilo y en el "interior" del segmento A mejora, debido a la similitud estructural de estructura, la tendencia a la cristalinidad y lleva a una resistencia a fisuras de tensión y a disolventes especialmente adecuada. El grupo ariloilo puede basarse en principio en un grupo aromático con de 6 a 18 átomos de carbono, en particular de 6 a 12 átomos de carbono.

Ejemplos preferidos de ariloilo son benciloilo, naftiloilo y fenil-propionilo.

Grupos alquiloilo preferidos presentan la estructura R⁴-CO-. R⁴ puede ser en principio un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 20 átomos de carbono, en particular de 2 a 10, preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono.

Ejemplos preferidos de alquiloilo son butirilo, valerilo, hexanoilo, heptanoilo, octanoilo, nonanoilo, decanoilo y ciclohexancarboxilo.

Preferentemente R² es benzoilo en el contexto de esta primera forma de realización.

En una segunda forma de realización preferida R² = H. La ventaja de esta forma de realización se encuentra en la sencilla capacidad de producción con al mismo tiempo estabilidad térmica satisfactoria. La primera forma de realización mencionada anteriormente se prefiere sin embargo con respecto a la segunda forma de realización (R² = H) por los motivos mencionados anteriormente.

Los segmentos A mencionados anteriormente son en sí conocidos por el experto y se describen en Krijgsman y col., Polymer 44 (2003) en las páginas 7043 a 7053, cuyo contenido ha de incluirse en el presente documento en su totalidad. Los segmentos descritos en ese documento que se designan con xTx pueden usarse de manera ventajosa en el contexto de la presente invención. "x" caracteriza a este respecto un grupo alquilo con x grupos metileno (es decir 6 = hexametileno etc.).

De acuerdo con la invención el grupo de acoplamiento presenta la estructura K-CO-Ar³-CO-, en la que Ar³ es un grupo arileno con de 6 a 18 átomos de C. Ar³ puede tener los significados expuestos en Ar.

Preferentemente Ar = Ar³. De este modo las unidades estructurales respectivas presentan una elevada similitud estructural. Esto lleva a una mayor cristalinidad y a una mejor resistencia a disolventes y a fisuras de tensión con propiedades mecánicas invariables.

El grupo de acoplamiento K es preferentemente -CO-1,4-fenileno-CO-. De este modo se favorece una alta manifestación de la formación de gérmenes cristalinos, lo que lleva a una resistencia a fisuras de tensión especialmente alta.

Procedimiento para la producción de los copolímeros de bloque de poliarilenoéter de acuerdo con la invención

De acuerdo con la invención, el procedimiento para la producción de los copolímeros de bloque de poliarilenoéter de acuerdo con la invención comprende las siguientes etapas:

(a) proporcionar por lo menos un poliarilenoéter X*, que está constituido por unidades de repetición tal como se define en el marco de los copolímeros de bloque de poliarilenoéter de acuerdo con la invención y esencialmente grupos fenolato o grupos terminales fenólicos, y un segmento de amida A* de estructura NH₂-(R¹-NHCO-Ar-CO-NH)_n-R¹-NH₂ con los significados tal como se define en el marco de los copolímeros de bloque de poliarilenoéter de acuerdo con la invención y a continuación

(b) acoplar X* y A* en la relación estequiométrica de 1 mol de X* con respecto a 2 moles de A* con un agente de acoplamiento K* que presenta el elemento estructural -CO-Ar-CO-, teniendo Ar el significado tal como se define en el marco de los copolímeros de bloque de poliarilenoéter de acuerdo con la invención.

Es evidente para el experto que la notación X*, A* y K* corresponde a las estructuras X, A y K de los copolímeros de bloque de poliarilenoéter de acuerdo con la invención, que adicionalmente presentan grupos terminales adecuados que son reactivos en el procedimiento de acuerdo con la invención. Grupos terminales de este tipo son conocidos para el experto. Cabe señalar que A* se diferencia de A también porque R² = H. El último grupo puede convertirse mediante reacción posterior en R² = ariloilo o alquiloilo, véase a continuación.

Por grupos terminales fenolato se entiende en el contexto de la presente invención 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 terminales fenólicos mediante eliminación de un protón. Por grupo terminal fenólico se entiende en el contexto de la presente invención un grupo hidroxilo que está unido a un núcleo aromático.

Por la expresión "grupos terminales esencialmente fenolato o fenólicos" ha de entenderse que por lo menos el 80 % (es decir por lo menos 80 de 100) de los grupos terminales existentes son o bien grupos terminales fenolato o grupos terminales fenólicos.

Preferentemente, por lo menos el 85 % de los grupos terminales del poliarilenoéter X* son grupos terminales fenolato o grupos terminales fenólicos, en particular por lo menos el 90 %, de manera especialmente preferente por lo menos

el 95 %, de manera muy especialmente preferente por lo menos el 98 %.

5 La determinación del porcentaje de los grupos terminales fenolato o de los grupos terminales fenólicos se realiza preferentemente mediante determinación como grupos terminales OH por medio de valoración potenciométrica y la determinación de los grupos terminales de halógeno unidos de manera orgánica por medio de espectroscopía atómica y posterior cálculo de las partes en número respectivas en %. Métodos correspondientes son conocidos por el experto. Como alternativa, la determinación de los porcentajes de los grupos terminales respectivos puede realizarse por medio de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{13}C .

10 Es conocido para el experto que los grupos terminales fenolato presentan una mayor reactividad en el caso de la formación de grupos amida. El experto convierte por lo tanto preferentemente grupos terminales fenólicos, siempre que estén presentes, mediante adición de una base previamente o *in situ* parcial o completamente en grupos terminales de fenolato.

Los segmentos X^* preferidos presentan por lo tanto unidades de repetición tal como se define en el marco de X, siendo los grupos terminales grupos terminales de fenolato o grupos terminales fenólicos. Los poliarilenéteres de este tipo se designan a continuación de forma simplificada como poliarilenéteres terminados en OH.

15 La producción de poliarilenéteres terminados en OH es conocida suficientemente por el experto. La producción de poliarilenéteres terminados en OH tiene lugar en general mediante policondensación nucleófila de compuestos de dihalógeno aromáticos y compuestos de dihidroxilo aromáticos en un disolvente aprótico dipolar (preferentemente N-metilpirrolidona) y carbonato de potasio como. A este respecto, el dihidroxilo aromático se utiliza en un exceso molar de habitualmente 1,05 a 1,08 moles en la relación a 1 mol del compuesto de dihalógeno aromático.

20 Los poliarilenéteres terminados en OH, en una primera forma de realización preferida, pueden usarse directamente como productos de reacción disueltos en disolventes (L) sin procesamiento adicional. Esta variante presenta la ventaja de que es especialmente sencilla de realizar desde el punto de vista del procedimiento.

25 En una segunda forma de realización preferida, los poliarilenéter terminados en OH pueden obtenerse mediante tratamiento en forma pura. Un procesamiento de este tipo es preferentemente la filtración y a continuación precipitación en agua o una mezcla de agua y N-metilpirrolidona.

Preferentemente, el porcentaje de los grupos terminales fenólicos de los poliarilenéteres usados asciende por lo menos al 0,1 % en peso de OH calculado como cantidad en peso de OH con respecto a la cantidad total de la composición de polímero, en particular por lo menos el 0,12 % en peso, de manera especialmente preferente por lo menos el 0,15 % en peso.

30 La determinación de los grupos terminales fenólicos como cantidad en peso de OH con respecto a la cantidad total del poliarilenéter se realiza por medio de valoración potenciométrica. Para ello se disuelve el polímero en dimetilformamida y se valora con una disolución de hidróxido de tetrabutilamonio en tolueno/metanol. La detección de punto final tiene lugar de manera potenciométrica.

35 La producción de los segmentos de amida A^* se realiza preferentemente mediante reacción entre un diácido correspondiente y una diamina correspondiente, utilizándose la diamina en exceso de preferentemente 3 con respecto a 1 a 10 con respecto a 1, en particular de 6 con respecto a 1 a 8 con respecto a 1. El producto se precipita a continuación, se lava y se recristaliza. De este modo puede obtenerse un producto especialmente unitario.

La producción de los segmentos de amida A^* se realiza a este respecto preferentemente como segmentos de fórmula general $\text{H}_2\text{N-R}^1\text{-NH-CO-Ar-CO-NH-R}^1\text{-NH}_2$, en la que R^1 y Ar tienen los significados definidos anteriormente.

40 La producción de segmentos de amida adecuados A^* se describe en Krijgsman y col., Polymer 44 (2003) en las páginas 7043 a 7053.

45 De acuerdo con la invención se realizade acuerdo con la etapa de procedimiento (b) un acoplamiento de X^* y A^* en relación estequiométrica de 1 mol de X^* con respecto a 2 moles de A^* con un agente de acoplamiento K^* , que presenta el elemento estructural $-\text{CO-Ar}^3\text{-CO-}$, tal como se define en el marco de los copolímeros de bloque de poliarilenéter de acuerdo con la invención.

50 El acoplamiento se realiza a este respecto mediante reacción química de X^* , A^* y K^* . En una primera forma de realización, en una primera etapa se hace reaccionar X^* con K^* . De este modo pueden obtenerse poliarilenéteres reactivos cuyos grupos terminales se modificaron. Preferentemente la reacción se realiza en presencia de una base, preferentemente de una amina alifática, en particular N-etildiisopropilamina. En una segunda etapa se realiza a continuación la reacción del producto obtenido con A^* .

Es esencial para la invención realizar el acoplamiento de X^* y A^* en la relación estequiométrica de 1 mol de X^* con respecto a 2 moles de A^* . De este modo se forman copolímeros de tribloque de acuerdo con la invención. La relación estequiométrica de 1 mol de X^* con respecto a 2 moles de A^* se consigue preferentemente utilizando por mol de X^* desde 1,9 hasta 2,15 moles de A^* . Se prefiere especialmente una relación de 1,95 a 2,05 mol de A^* por

mol de X*.

En una segunda forma de realización preferida, en una primera etapa se hace reaccionar A* con K*. De este modo se obtienen segmentos de amida modificados. En una segunda etapa se realiza a continuación la reacción con X*.

5 Como grupos terminales del agente de acoplamiento K* con el elemento estructural -CO-Ar³-CO- se tienen en cuenta aquellos grupos terminales que son reactivos frente a grupos amina y grupos hidroxilo.

Grupos terminales reactivos adecuados son en particular anhídridos y halogenuros de ácido, en particular cloruros de ácido. Preferentemente, el agente de acoplamiento K* es un dicloruro de ácido. De manera especialmente preferente el agente de acoplamiento K es dicloruro de ácido tereftálico.

10 En una forma de realización preferida se realiza después de la etapa (b) según la etapa (c) la reacción del producto de reacción obtenido con un compuesto de estructura Ar-CO-Cl, teniendo Ar el significado definido anteriormente.

Preferentemente, según la etapa (d) del procedimiento de acuerdo con la invención a continuación se realiza la obtención del copolímero de bloque de poliariléneter como sólido.

En principio se tienen en cuenta distintos procedimientos para la obtención como sólido. Se prefiere sin embargo una obtención del copolímero de bloque de poliariléneter mediante precipitación.

15 La precipitación preferida puede realizarse en particular mediante mezclado del disolvente (L) con un mal disolvente (L'). Un mal disolvente es un disolvente en el que el copolímero de bloque de poliariléneter no se disuelve. Un mal disolvente de este tipo es preferentemente una mezcla de un no-disolvente y un disolvente. Un no-disolvente preferido es agua. Una mezcla preferida (L') de un disolvente con un no-disolvente es preferentemente una mezcla del disolvente (L), en particular N-metil-4-pirrolidona y agua. Se prefiere agregar la disolución de polímero de etapa
20 (b) o etapa (c) al mal disolvente (L'), lo que lleva a la precipitación de la composición de polímero. A este respecto se utiliza preferentemente un exceso del mal disolvente. De manera especialmente preferente la adición de la disolución de polímero de la etapa (b) o la etapa (c) se realiza en forma finamente distribuida, en particular en forma de gotas.

25 Siempre que como mal disolvente (L') se use una mezcla del disolvente (L), en particular N-metil-2-pirrolidona, y un no-disolvente, en particular agua, entonces se prefiere una relación de mezcla de disolvente : no-disolvente de 1 : 2 a 1 : 100, en particular de 1 : 3 a 1 : 50.

La precipitación se realiza de manera especialmente eficiente cuando el contenido del copolímero de bloque de poliariléneter en el disolvente (L) con respecto a la cantidad total de la mezcla de composición de polímero y disolvente (L) asciende del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 15 al 35 % en peso.

30 La purificación del copolímero de bloque de poliariléneter se realiza según métodos conocidos por el experto, por ejemplo lavado con disolventes adecuados en los que los copolímeros de bloque de poliariléneter de acuerdo con la invención son preferentemente en gran parte insolubles.

35 Un objeto de la invención adicional son composiciones de polímero que contienen un copolímero de bloque de poliariléneter de acuerdo con la invención. Los copolímeros de bloque de poliariléneter de acuerdo con la invención son adecuados en particular para la producción de cuerpos moldeados, películas, fibras o espumas.

Mediante la estructura de acuerdo con la invención se consigue una combinación especialmente ventajosa de propiedades mecánicas favorables y una resistencia a disolventes mejorada. La estructura de copolímero de tribloque permite maximizar el porcentaje cristalino en el material para un peso molecular dado del segmento X. Además, altos pesos moleculares del segmento X son ventajosos para generar buenas propiedades mecánicas.

40 Los siguientes ejemplos explican en detalle la invención, sin limitarla.

Ejemplos

El índice de viscosidad de los poliariléneteres se determinó en disolución al 1 % de N-metilpirrolidona a 25 °C según la norma DIN EN ISO 1628-1.

45 Ensayos mecánicos: se realizaron ensayos de resistencia al impacto según la norma ISO179-2/1eU (sin entalla) y ISO179-2/1eA (con entalla) (denominada resistencia al impacto Charpy). Se realizaron ensayos de tracción según la norma ISO 527-2. En el contexto del ensayo de tracción según la norma ISO 527-2 se determinó el alargamiento de rotura y el límite de estricción así como el módulo de elasticidad E.

50 Resistencia a disolventes: se realizó la observación visual después de almacenamiento de 24 h de duración del material respectivo en forma de barras de fundición inyectada (barras de resalte con parte media 80*10*4 mm³) a una temperatura de 80 °C en el disolvente FAM B.

Síntesis OH-PSU-OH con Mn = 20.000 g/mol (producto PSU20):

Se obtuvo un poliariléter mediante policondensación aromática nucleófila de 574,16 g de diclorodifenilsulfona, 466,77 g de bisfenol A, bajo la influencia de 297,15 g de carbonato de potasio en 1053 ml de NMP. Esta mezcla se mantuvo durante 6 horas bajo atmósfera de nitrógeno a 190 °C. Después se diluyó la mezcla de reacción mediante adición de 1947 ml de NMP, los componentes sólidos se separaron mediante filtración y se aisló el polímero mediante precipitación en NMP/ agua 1/4. Después del lavado cuidadoso con agua se secó el producto a vacío a 120 °C durante 12 h. El índice de viscosidad del producto se encontraba en 40 ml/g.

Síntesis OH-PSU-OH con $M_n = 10.000$ g/mol (producto PSU10):

Se obtuvo un poliariléter mediante policondensación aromática nucleófila de 574,16 g de diclorodifenilsulfona, 477,22 g de bisfenol A, bajo la influencia de 297,15 g de carbonato de potasio en 1053 ml de NMP. Esta mezcla se mantuvo durante 6 horas bajo atmósfera de nitrógeno a 190 °C. Después se diluyó la mezcla de reacción mediante adición de 1947 ml de NMP, los componentes sólidos se separaron mediante filtración y se aisló el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/4. Después del lavado cuidadoso con agua se secó el producto a vacío a 120 °C durante 12 h. El índice de viscosidad del producto se encontraba en 27 ml/g.

Síntesis de un segmento de amida 6T6:

En un reactor de doble camisa de 4 l con agitador de ancla, refrigerante de reflujo e inertización de N₂ se dispusieron 696 g (6,0 mol) de 1,6-diaminohexano y se calentó hasta 80 °C. Se dosificaron 145,5 g (0,75 moles) de tereftalato de dimetilo a la diamina y se agitó la mezcla durante 4 horas. A continuación se enfrió el medio de reacción y se diluyó en 1,5 l de tolueno. El producto precipitó y se aisló mediante filtración. Se lavó con tolueno caliente (80 °C) y se separó por filtración. Este proceso se realizó 8 veces. A continuación se repitió el proceso dos veces a temperatura ambiente con dietil éter. La torta del filtro se secó a 50 °C durante la noche a vacío.

Síntesis de un copolímero de tribloque segmentado 6T6T-PSU-T6T6 a partir de PSU20 (Ejemplo 1):

500 g de la PSU20 se disolvieron en el reactor a 30 °C en diclorometano. A la disolución se dosificaron 19,4 g de la N-etildiisopropilamina. Después de 5 min se dosificó el dicloruro de ácido tereftálico disuelto en 250 ml de diclorometano (10,2 g). Después de 15 min se dosificaron los 18,1 g del 6T6 disueltos en 800 ml de NMP a 120 °C a esta mezcla de reacción. A continuación se agitó durante 1 hora a 90 °C. Después se separó por destilación el diclorometano y al mismo tiempo se diluyó con NMP. El procesamiento del producto se realizó mediante precipitación del copolímero en NMP/agua 1/4. El producto se lavó inmediatamente con agua y se secó a vacío a 150 °C a lo largo de 2 días. El índice de viscosidad del producto se encontraba en 84 ml/g.

Por último se granuló el producto en una extrusora de doble husillo PTW16 a 330 °C (temperatura de la carcasa) y se inyectó en una máquina de fundición inyectada dando barras de tracción.

Síntesis de un copolímero de tribloque segmentado 6T6T-PSU-T6T6 a partir de la PSU10 (Ejemplo 2):

500 g de la PSU10 se disolvieron en el reactor a 30 °C en diclorometano. A la disolución se dosificaron 38,7 g de la N-etildiisopropilamina. Después de 5 min se dosificó el dicloruro de ácido tereftálico disuelto en 250 ml de diclorometano (20,3 g). Después de 15 min se dosificaron los 36,2 g del 6T6 disueltos en 800 ml de NMP a 120 °C a esta mezcla de reacción. A continuación se agitó durante 1 hora a 90 °C. Después se separó por destilación el diclorometano y al mismo tiempo se diluyó con NMP. El procesamiento del producto se realizó mediante precipitación del copolímero en NMP/agua 1/4. El producto se lavó inmediatamente con agua y se secó a vacío a 150 °C a lo largo de 2 días. El índice de viscosidad del producto se encontraba en 68 ml/g.

Por último se granuló el producto en una extrusora de doble husillo PTW16 a 330 °C (temperatura de la carcasa) y se inyectó en una máquina de fundición inyectada dando barras de tracción.

Síntesis de un copolímero de múltiples bloques segmentado (PSU-T6T6)_n a partir de la PSU10 (Ejemplo de comparación 3):

500 g de la PSU10 se disolvieron en el reactor a 30 °C en diclorometano. A la disolución se dosificaron 38,7 g de la N-etildiisopropilamina. Después de 5 min se dosificó el dicloruro de ácido tereftálico disuelto en 250 ml de diclorometano (20,3 g). Después de 15 min se dosificaron los 18,1 g del 6T6 disueltos en 800 ml de NMP a 120 °C a esta mezcla de reacción. A continuación se agitó durante 1 hora a 90 °C. Después se separó por destilación el diclorometano y al mismo tiempo se diluyó con NMP. El procesamiento del producto tuvo lugar mediante precipitación del copolímero en NMP/agua 1/4. El producto se lavó inmediatamente con agua y se secó a vacío a 150 °C a lo largo de 2 días.

Por último se granuló el producto en una extrusora de doble husillo PTW16 a 330 °C (temperatura de la carcasa) y se inyectó en una máquina de fundición inyectada dando barras de tracción.

Síntesis de un copolímero de tribloque segmentado B6T6T-PSU-T6T6B (Ejemplo 4):

Se obtuvo un poliarilénéter mediante policondensación aromática nucleófila de 389,3 g de diclorodifenilsulfona, 316,5 g de bisfenol A, bajo la influencia de 201,5 g de carbonato de potasio en 714 ml de NMP. Esta mezcla se

mantuvo durante 6 horas bajo atmósfera de nitrógeno a 190 °C. Después se diluyó la mezcla madre mediante adición de 1036 ml de NMP.

5 A la disolución de PSU en NMP se dosificaron 23,26 g de la N-etildiisopropilamina. Después de 5 min se dosificó el dicloruro de ácido tereftálico disuelto en 250 ml de diclorometano (12,18 g). Después de 15 min se dosificaron los 21,75 g del 6T6 disueltos en 500 ml de NMP a 120 °C a esta mezcla de reacción. A continuación se agitó durante 1 hora a 80 °C. El medio de reacción se enfrió a continuación hasta 30 °C. Se dosificaron 8,43 g de cloruro de benzoílo. Después de 30 min se diluyó la disolución con 500 ml de NMP.

10 El procesamiento del producto se realizó mediante filtración de los componentes sólidos y precipitación del copolímero en NMP/agua 1/4. El producto se lavó inmediatamente con agua y se secó a vacío a 150 °C a lo largo de 2 días. El índice de viscosidad del producto se encontraba en 51 ml/g.

Por último se granuló el producto en una extrusora de doble husillo ZSK18 a 325 °C (temperatura de la carcasa), entonces se combinó con un 40 % de fibra de vidrio en una extrusora de doble husillo ZSK30 a 330 °C (temperatura de la carcasa) y se inyectó en una máquina de fundición inyectada dando barras de tracción.

Como ensayos de comparación se determinaron los valores correspondientes de los siguientes materiales:

15 Ejemplo de comparación 5: polisulfona del tipo PSU con un peso molecular promedio en número de 18.500 g/mol (determinado por medio de cromatografía de permeación en gel) y con un 40 % en peso de fibras de vidrio.

Ejemplo de comparación 6: polisulfona del tipo PSU con un peso molecular promedio en número de 18.500 g/mol (determinado por medio de cromatografía de permeación en gel).

20 Los materiales de los ejemplos mencionados anteriormente se sometieron a una prueba de resistencia a fisuras de tensión, colocándose barras de tracción (barras de resalte con parte media $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$) durante 24 h a 80 °C en FAM B. A continuación se examinaron visualmente las muestras. Un criterio era, a este respecto, la estabilidad de forma de la barra de tracción en las condiciones del ensayo, dado que se reproduce de manera semicuantitativa la resistencia a disolventes.

Ejemplo	Ejemplo resistencia a fisuras de tensión (24 h, 80 °C, FAM B) ³⁾	Resistencia al impacto Charpy		Ensayo de tracción, ISO 527-2		
		a_k (kJ/m ²)	a_n (kJ/m ²)	E (MPa)	σ_y (MPa) ²⁾	ϵ_B (%) ²⁾
1	++	5,7	346	2726	79	34
2	+	3,5	86	2714	81 ¹⁾	3-10
V3	-	4	94	2700	70 ¹⁾	3-10
4	+	3,2	20,2	12460	128	1,3
V5	-	8	40	13500	146	>1,5
V6	-	6	400	2600	65	20-50

¹⁾ La mitad de las barras se rompió antes del punto de fluencia (rotura frágil).

²⁾ Donde σ_y y ϵ_B representan el límite de estiramiento o el alargamiento de rotura.

³⁾ Resistencia a fisuras de tensión: ++ = ligeramente hinchado, pero con estabilidad de forma; + = hinchado, pero esencialmente con estabilidad de forma; - = muy hinchado y sin estabilidad de forma

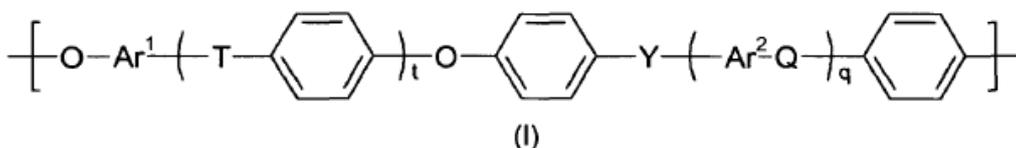
REIVINDICACIONES

1. Copolímero de bloque de poliarilenéter de estructura A-K-X-K-A, en la que

-X- es un segmento de poliarilenéter con un peso molecular promedio en número de por lo menos 5.000 g/mol y

- 5 - A- es un segmento de estructura general $R^2NH-(R^1-NH-CO-Ar-CO-NH)_n-R^1-NH-$, en la que R^1 es un grupo alquileo lineal o ramificado con de 2 a 12 átomos de C y Ar es un grupo arileno con de 6 a 18 átomos de C, R^2 se selecciona de ariloilo, alquiloilo y H y en la que n asciende en media ponderada numérica a de 1 a 3, y
- cada A está unido a través de un grupo de acoplamiento K de estructura $-CO-Ar^3-CO-$ a X, en la que Ar^3 es un grupo aromático con de 6 a 18 átomos de C.

10 2. Copolímero de bloque de poliarilenéter de acuerdo con la reivindicación 1, en el que X está constituido por unidades de repetición de fórmula general I



con los siguientes significados

t, q: independientemente entre sí 0, 1, 2 o 3,

- 15 Q, T, Y: independientemente entre sí en cada caso un enlace químico o grupo seleccionado de -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N-, -CR^aR^b-, representando R^a y R^b independientemente entre sí en cada caso un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂, alcoxilo C₁-C₁₂ o arilo C₆-C₁₈, siendo por lo menos uno de Q, T e Y distinto de -O-, y por lo menos uno de Q, T e Y representa -SO₂- y
- Ar¹, Ar²: independientemente entre sí un grupo arileno con de 6 a 18 átomos de carbono.

20 3. Copolímero de bloque de poliarilenéter de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que X es una poliarilénetersulfona a base de bisfenol A.

4. Copolímero de bloque de poliarilenéter de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el que X es una polisulfona (PSU).

25 5. Copolímero de bloque de poliarilenéter de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el que X presenta un peso molecular promedio en número de por lo menos 15.000 g/mol.

6. Copolímero de bloque de poliarilenéter de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en el que R¹ es hexametileno.

7. Copolímero de bloque de poliarilenéter de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, en el que Ar y Ar³ son 1,4-fenileno.

30 8. Copolímero de bloque de poliarilenéter de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en el que n asciende en media ponderada numérica a de 1 a 2.

9. Copolímero de bloque de poliarilenéter de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, en el que n = 1.

10. Copolímero de bloque de poliarilenéter de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, en el que el grupo de acoplamiento es K-CO-1,4-fenileno-CO-.

11. Copolímero de bloque de poliarilenéter de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, en el que R² es benzoílo o H.

35 12. Procedimiento para la producción de los copolímeros de bloque de poliarilenéter de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 que comprende las siguientes etapas:

(a) proporcionar por lo menos un poliarilenéter X*, que está constituido por unidades de repetición tal como se define en las reivindicaciones 1 a 11 y que presenta esencialmente grupos terminales fenolato o grupos terminales fenólicos, y un segmento de amida A* de estructura $NH_2-(R^1-NHCO-Ar-CO-NH)_n-R^1-NH_2$ con los significados tal como se define en las reivindicaciones 1 a 11 y a continuación

40 (b) acoplar X* y A* en la relación estequiométrica de 1 mol de X* con respecto a 2 moles de A* con un agente de acoplamiento K*, que presenta el elemento estructural K tal como se define en las reivindicaciones 1 a 11.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el agente de acoplamiento K* es un dicloruro de ácido.

45 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en el que el agente de acoplamiento K* es dicloruro de

ácido tereftálico.

15. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 12 a 14, en el que por lo menos el 80 % de los grupos terminales del poliarilenoéter X* son grupos terminales fenolato o grupos terminales fenólicos.
- 5 16. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 12 a 15, en el que a continuación de la etapa (b) según la etapa (c) se realiza la reacción del producto de reacción obtenido con un compuesto de estructura Ar-CO-Cl, en la que Ar tiene el significado definido en las reivindicaciones 1 a 11.
17. Composiciones de polímero que contienen un copolímero de bloque de poliarilenoéter de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11.
- 10 18. Uso de los copolímeros de bloque de poliarilenoéter de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 o de las composiciones de polímero de acuerdo con la reivindicación 17 para la producción de cuerpos moldeados, películas, fibras o espumas.