(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. November 2014 (06.11.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/177640 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 75/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/058880

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. April 2014 (30.04.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13166191.0 2. Mai 2013 (02.05.2013) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: **WEBER, Martin**; Diedesfelder Str. 26, 67487 Maikammer (DE). **MALETZKO, Christian**; Rudolf-Virchow-Str. 8, 67122 Altrip (DE). **WEIß, Thomas**; Pfarrstraße 28, 68549 Ilvesheim (DE).

(74) Anwalt: **BAIER, Martin**; Ellwanger & Baier Patentanwälte, Partnerschaftsgesellschaft, Friedrichsplatz 9, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2014/177640 A1

(54) **Title**: POLYARYL ETHER SULPHONE COPOLYMERS

(54) **Bezeichnung** : POLYARYLETHERSULFONCOPOLYMERE

(57) **Abstract**: The present invention relates to a method for producing polyaryl ether sulphone polyalkylene oxide block copolymers (PPC) comprising the polycondensation of a reaction mixture (RG) containing the components: (A1) at least one aromatic dihalogen compound; (B1) at least one aromatic dihydroxy compound; (B2) at least one polyalkylene oxide compound, which comprises at least one free hydroxy group (-OH) and at least one capped hydroxy group (-ORA); (C) at least one aprotic polar solvent; and (D) at least one metal carbonate, wherein the reaction mixture (RG) contains no substance that forms an azeotrope with water.

(57) **Zusammenfassung**: Die vorliegene Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymeren (PPC) umfassend die Polykondensation eines Reaktionsgemischs (RG) enthaltend die Komponenten: (A1) mindestens eine aromatische Dihalogenverbindung, (B1) mindestens eine aromatische Dihydroxyverbindung, (B2) mindestens eine Polyalkylenoxidverbindung, die mindestens eine freie Hydroxygruppe (-OH) und mindestens eine verkappte Hydroxygruppe (-ORA) aufweist, (C) mindestens ein aprotisches polares Lösungsmittel und (D) mindestens ein Metallcarbonat, wobei das Reaktionsgemisch (RG) keine Substanz enthält, die mit Wasser ein Azeotrop bildet.

Polyarylethersulfoncopolymere

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymeren und die Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere selbst.

Polyarylethersulfon-Polymere gehören zur Gruppe der Hochleistungsthermoplasten und zeichnen sich durch hohe Wärmeformbeständigkeit, gute mechanische Eigenschaften und eine inhärente Flammwidrigkeit aus.

Die Herstellung von Polyarylethersulfonen kann entweder über die sogenannte Hydroxid-Methode oder über die sogenannte Carbonat-Methode erfolgen. Bei der Herstellung von Polyarylethersulfon-Polymeren nach der Hydroxid-Methode wird in einem ersten Schritt aus der aromatischen Dihydroxyverbindung das entsprechende Diphenolatdianion hergestellt. Hierzu wird die aromatische Dihydroxyverbindung durch eine starke Base, wie beispielsweise Natriumhydroxid deprotoniert. Die Deprotonierung wird dabei in einem aprotischen polaren Lösungsmittel, wie beispielsweise Dimethylsulfoxid (DMSO) durchgeführt. Bei der Deprotonierung der aromatischen Dihydroxyverbindung wird Wasser frei gesetzt. Bei der Hydroxid-Methode ist es notwendig, das gebildete Wasser möglichst vollständig von dem Diphenolatdianion zu entfernen. Das gebildete wasserfreie Diphenolatdianion wird nachfolgend in einem zweiten Schritt mit der aromatischen Dihalogenverbindung zur Reaktion gebracht. Im zweiten Schritt wird das Polyarylethersulfon-Polymer gebildet. Bei der Herstellung von Polyarylethersulfon-Polymeren nach der Hydroxid-Methode müssen im ersten Schritt bei der Deprotonierung der aromatischen Dihydroxyverbindung die stöchiometrischen Verhältnisse zwischen der aromatischen Dihydroxyverbindung und dem zur Deprotonierung eingesetzten Natriumhydroxid möglichst exakt eingehalten werden. Bereits geringfügige Abweichungen in der Stöchiometrie können zu einer drastischen Abnahme der Molekulargewichte der bei der Reaktion gebildeten Polymere führen.

Die bei der Hydroxid-Methode eingesetzten starken Basen können zudem, die bei der Polykondensation gebildeten Etherverknüpfungen wieder spalten, was zu einer weiteren Abnahme des Molekulargewichts der bei der Reaktion gebildeten Polymere führt. Die Herstellung von Polyarylethersulfon-Polymeren nach der Hydroxid-Methode ist somit fehleranfällig und durch Messaufwand zur exakten Einhaltung der Stöchiometrie und die zweistufige Synthese sehr aufwändig und kostenintensiv.

Bei der Carbonat-Methode werden die aromatische Dihydroxyverbindung und die aromatische Dihalogenverbindung zusammen in Gegenwart von Carbonaten,

vorzugsweise Kaliumcarbonat, umgesetzt. Hierbei wird als Lösungsmittel in der Regel N,N-Dimethylacetamid oder NMP eingesetzt, dem Toluol als Schleppmittel zur Entfernung von Wasser zugesetzt wird.

Bei der Carbonat-Methode wird vor der eigentlichen Polykondensationsreaktion aus dem Reaktionsgemisch ein Azeotrop aus Toluol und Wasser abdestilliert, um im Reaktionsgemisch aus der aromatischen Dihydroxyverbindung das Diphenolatdianion zu bilden. Die Carbonat-Methode hat gegenüber der Hydroxid-Methode den Vorteil, dass das als Base eingesetzte Kaliumcarbonat im Überschuss verwendet werden kann, ohne das es zur Verringerung der Molekulargewichte der gebildeten Polymere kommt. Hierdurch wird die Reaktionsführung im Vergleich zur Hydroxid-Methode vereinfacht. Bei den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Polyarylethersulfon-Polymeren nach der Carbonat-Methode ist der Einsatz eines Schleppmittels, wie beispielsweise Toluol, zur Entfernung des Wassers zwingend erforderlich.

Eine Übersicht zur Herstellung von Polyarylethersulfon-Polymeren nach der Hydroxid- bzw. nach der Carbonat-Methode gibt beispielsweise J. E. McGrath et. all, POLYMER 25, 1984, Seiten 1827 bis 1836.

Aufgrund der guten Bioverträglichkeit von Polyarylethersulfon-Polymeren werden diese Polymere auch als Materialien zur Herstellung von Dialyse- und Filtersystemen verwendet. Für viele Anwendungen ist die geringe Hydrophilie der Polyarylethersulfon-Polymere jedoch von Nachteil.

Um die Hydrophilie von Polyarylethersulfon-Polymeren zu erhöhen, sind in der Literatur Verfahren beschrieben, bei denen hydrophile Einheiten wie Polyalkylenoxide in Polyarylethersulfon-Polymere eingebaut werden.

So beschreibt F. Hancock, Macromolecules 1996, 29, Seiten 7619 bis 7621 ein Verfahren zur Herstellung von Polyarylethersulfon-Polyethylenoxid-Blockcopolymeren. Die Herstellung erfolgt dabei nach der Carbonat-Methode. Hierzu werden Monomethylpolyethylenglycol (Me-PEG), Bisphenol A und 4,4‘-Dichlordiphenylsulfon in Gegenwart von Kaliumcarbonat und einem Lösungsmittelgemisch aus N-Methylpyrrolidon und Toluol zur Reaktion gebracht. Für die Umsetzung wesentlich ist, dass das entstehende Reaktionswasser abgetrennt wird. Hierzu wird das Reaktionswasser als Azeotrop aus Wasser und Toluol bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 160 °C abgetrennt, bevor bei Temperaturen zwischen 180 und 190 °C die eigentliche Polykondensationsreaktion einsetzt. Es wird dabei ein Polyarylethersulfon-Polyethylenoxid-Blockcopolymer erhalten, das Me-PEG-Einheiten als Endgruppen eines Polyarylethersulfonblocks enthält.

EP 0 739 925 beschreibt ebenfalls die Herstellung von Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymeren. Die Herstellung erfolgt dabei nach der Hydroxid-Methode. Hierzu wird zunächst Bisphenol A in Gegenwart von Natriumhydroxid deprotoniert, um das entsprechende Diphenolatdianion herzustellen. Die Deprotonierung erfolgt dabei in Dimethylsulfoxid in Gegenwart von Chlorbenzol als Schleppmittel. Um das Diphenolatdianion in wasserfreier Form zu erhalten, wird Wasser als Azeotrop mit Chlorbenzol abdestilliert. Nachfolgend wird das wasserfreie Diphenolatanion des Bisphenols A mit Dichlordiphenylsulfon zur Reaktion gebracht.

Die US 5,700,902 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyarylethersulfon-Polyethylenoxid-Blockcopolymeren nach der Carbonat-Methode. Hierzu wird Monomethylpolyethylenglycol (Me-PEG) zusammen mit Bisphenol A und Dichlordiphenylsulfon in Gegenwart von Kaliumcarbonat umgesetzt. Als Lösungsmittel wird ein Gemisch aus N-Methylpyrrolidon und Toluol als Schleppmittel eingesetzt. Das entstehende Reaktionswasser wird als Azeotrop aus Toluol und Wasser entfernt.

Die WO 97/22406 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyarylethersulfon-Polyethylenoxid-Blockcopolymeren. Bei diesem Verfahren wird das zur Steigerung der Hydrophilie eingesetzte Polyethylenglycol in einem ersten Schritt aktiviert. Zur Aktivierung des Polyethylenglycols wird dieses mesyliert. Hierzu wird das Polyethylenglycol bei tiefen Temperaturen in Dichlormethan durch Triethylamin deprotoniert und anschließend mit Methansufonylchlorid umgesetzt. In einem zweiten Schritt wird ein Polyarylethersulfon-Polymer durch Kondensation von Bisphenol A und Dichlordiphenylsulfon hergestellt. In einem dritten Schritt wird das im zweiten Schritt hergestellte Polyarylethersulfon-Polymer mit dem aktivierten (mesylierten) Polyethylenglycol zur Reaktion gebracht, wobei das Reaktionswasser ebenfalls als Azeotrop aus Toluol und Wasser entfernt wird. Diese Polykondensation wird dabei in Gegenwart von Kaliumcarbonat als Base und in N-Methylpyrrolidon und Toluol als Lösungsmittel durchgeführt. Die im ersten Schritt durchgeführte Aktivierung des Polyethylenglycols ist äußerst kostenintensiv und aufwändig und somit für die großindustrielle Synthese ungeeignet.

Die im Stand der Technik beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockpolymeren sind aufwändig und kostenintensiv. Bei den bekannten Verfahren, die nach der Carbonat-Methode durchgeführt werden ist zwingend der Einsatz eines Schleppmittels wie Toluol oder Chlorbenzol notwendig, um das gebildete Reaktionswasser zu entfernen. Der Einsatz dieser Schleppmittel führt in den nachgelagerten Aufarbeitungsschritten zu Trennproblemen des eingesetzten Lösungsmittelgemischs, zu größeren Rückführungsströmen und somit zu einer Erhöhung der Prozesskosten. Die im Stand der Technik beschriebenen Verfahren, die der Hydroxid-Methode folgen, sind wie vorstehend beschreiben, ebenfalls aufwändig und kostenintensiv, da die Synthese zweistufig durchgeführt werden muss. Zudem muss die Stöchiometrie zwischen

aromatischer Dihydroxyverbindung und eingesetzter Base exakt eingehalten werden. Dadurch werden diese Verfahren fehleranfällig und sind mit einem erhöhten Messaufwand verbunden.

Auch die Verfahren, bei denen aktivierte Polyethylenglycole eingesetzt werden, sind nachteilig. Dies liegt insbesondere darin begründet, dass der vorgelagerte Schritt der Aktivierung des eingesetzten Polyethylenglycols aufwändig und kostenintensiv ist, so dass diese Verfahren großtechnisch nicht wirtschaftlich durchgeführt werden können.

Bei den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Polyarylethersulfon-Polylkylenoxid-Blockcopolyeren werden zudem meist unzufrieden stellende Einbauraten des zur Steigerung der Hydrophilie eingesetzten Polyalkylenoxids erreicht. Unter Einbaurate wird hierbei die Menge des in das erhaltene Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymer eingebaute Polyalkylenoxids verstanden, bezogen auf die ursprünglich in die Polykondensationsreaktion eingesetzte Menge an Polyalkylenoxid. Darüber hinaus werden bei den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymeren meist sehr breite Molekulargewichtsverteilungen erhalten. Ein Maß für die Molekulargewichtsverteilung ist die Polydisperisität (Q). Die Polydispersität (Q) ist definiert als Quotient aus dem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_W) und dem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n). Bei den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren werden meist Polydispersitäten (Q) deutlich größer als 4 erhalten.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymeren (PPC) bereitzustellen, das die Nachteile der im Stand der Technik beschriebenen Verfahren nicht oder nur in vermindertem Maße aufweist. Das erfindungsgemäße Verfahren soll dabei einfach, möglichst fehlerunanfällig und kostengünstig durchführbar sein. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sollen gute Einbauraten in Bezug auf das eingesetzte Polyalkylenoxid erreicht werden. Darüber hinaus sollen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere (PPC) zugänglich gemacht werden, die eine enge Molekulargewichtsverteilung und somit eine niedrige Polydispersität (Q) aufweisen. Die Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere (PPC) sollen darüber hinaus eine hohe Glastemperatur sowie einen niedrigen Anteil an Fremdstoffen, wie z. B. Schleppmittel, aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymeren (PPC) umfassend die Polykondensation eines Reaktionsgemischs (R_G) enthaltend die Komponenten:

(A1) mindestens eine aromatische Dihalogenverbindung,

(B1) mindestens eine aromatische Dihydroxyverbindung,

(B2) mindestens eine Polyalkylenoxidverbindung, die mindestens eine freie Hydroxygruppe (–OH) und mindestens eine verkappte Hydroxygruppe (-OR^A) aufweist,

(C) mindestens ein aprotisches polares Lösungsmittel und

(D) mindestens ein Metallcarbonat,

wobei das Reaktionsgemisch (R_G) keine Substanz enthält, die mit Wasser ein Azeotrop bildet.

Es wurde festgestellt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere (PPC) erhältlich sind, die eine niedrigere Polydispersität (Q) aufweisen. Dies ist insofern überraschend, als dass in den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren der Einsatz eines Schleppmittels als zwingendes Erfordernis beschrieben wird. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind zudem Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere (PPC) zugänglich, die als aromatische Dihydroxyverbindung 4,4‘-Dihydroxybiphenyl oder 4,4‘-Dihydroxydiphenylsulfon enthalten. Hierdurch wird es möglich, Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere (PPC) herzustellen, die weniger Bisphenol A enthalten, als die im Stand der Technik beschriebenen Polymere. Darüber hinaus ist es möglich, Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere (PPC) herzustellen, die frei von Bisphenol A sind, das heißt bei deren Herstellung auf den Einsatz von Bisphenol A als Monomer verzichtet wird. Dies ist vorteilhaft, da Bisphenol A toxikologisch nicht unbedenklich ist.

Reaktionsgemisch (R_G)

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymers (PPC) wird ein Reaktionsgemisch (R_G) umgesetzt, welches die vorstehend beschriebenen Komponenten (A1), (B1), (B2), (C) und (D) enthält. Die Komponenten (A1), (B1) und (B2) gehen dabei eine Polykondensationsreaktion ein.

Die Komponente (C) dient als Lösungsmittel. Die Komponente (D) dient als Base, um die Komponenten (B1) und (B2) während der Kondensationsreaktion zu deprotonieren.

Unter Reaktionsgemisch (R_G) wird dabei das Gemisch verstanden, dass im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere (PPC) eingesetzt wird. Vorliegend beziehen sich alle Angaben in Bezug auf das Reaktionsgemisch (R_G) somit auf das Gemisch, das vor der Polykondensation vorliegt. Während des erfindungsgemäßen Verfahrens findet die

Polykondensation statt, wobei sich das Reaktionsgemisch (R_G) durch Polykondensation der Komponenten (A1), (B1) und (B2) zum Zielprodukt, dem Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymer (PPC) umsetzt. Das nach der Polykondensation erhaltene Gemisch, welches das Zielprodukt, das Polyarylethersulfon-Polylakylenoxid-Blockpolymer (PPC) enthält, wird auch als Produktgemisch (P_G) bezeichnet.

In der Regel werden die Komponenten des Reaktionsgemischs (R_G) gemeinsam zur Reaktion gebracht. Die einzelnen Komponenten können dabei in einem vorgelagerten Schritt gemischt und anschließend zur Reaktion gebracht werden. Es ist auch möglich, die Einzelkomponenten einem Reaktor zuzuführen, in dem diese gemischt werden und nachfolgend zur Reaktion gebracht werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die einzelnen Komponenten des Reaktionsgemischs (R_G) im Allgemeinen gemeinsam umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt dabei bevorzugt einstufig. Das heißt, die Deprotonierung der Komponenten (B1) und (B2) sowie die Kondensationsreaktion zwischen den Komponenten (A1) und (B1) sowie (B2) erfolgt in einer einzigen Reaktionsstufe, ohne dass Zwischenprodukte, wie beispielsweise die deprotonierten Spezies der Komponenten (B1) beziehungsweise (B2), isoliert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt nach der sogenannten Carbonat-Methode. Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt nicht nach der sogenannten Hydroxid-Methode. Das heißt, das erfindungsgemäße Verfahren wird nicht zweistufig unter Isolierung von Phenolatanionen durchgeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Reaktionsgemisch (R_G) im Wesentlichen frei von Alkali- und Erdalkalihydroxiden. Unter „im Wesentlichen frei“ wird vorliegend verstanden, dass das Reaktionsgemisch (R_G) weniger als 100 ppm, bevorzugt weniger als 50 ppm Alkali- und Erdalkalihydoxide enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches (R_G). Bevorzugt ist das Reaktionsgemisch (R_G) im Wesentlichen frei von Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Komponente (A1)

Als Komponente (A1) enthält das Reaktionsgemisch (R_G) mindestens eine aromatische Dihalogenverbindung. Unter „mindestens eine aromatische Dihalogenverbindung“ werden vorliegend genau eine aromatische Dihalogenverbindung sowie Gemische aus zwei oder mehreren aromatischen Dihalogenverbindungen verstanden. Bevorzugt enthält das Reaktionsgemisch (R_G) als Komponente (A1) mindestens eine aromatische Dihalogensulfonverbindung. Besonders bevorzugt als aromatische Dihalogenverbindungen (Komponente (A1)) sind Dihalogendiphenylsulfone.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren in dem das Reaktionsgemisch (R_G) als Komponente (A1) mindestens ein Dihalogendiphenylsulfon enthält.

Die Komponente (A1) wird bevorzugt als Monomer eingesetzt. Das heißt, das Reaktionsgemisch (R_G) enthält Komponente (A1) als Monomer und nicht als Präpolymer.

Das Reaktionsgemisch (R_G) enthält als Komponente (A1) bevorzugt mindestens 50 Gew.-% einer aromatischen Dihalogensulfonverbindung, bevorzugt einer Dihalogendiphenylsulfonverbindung, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (A1) im Reaktionsgemisch (R_G).

Unter den Dihalogendiphenylsulfonen sind die 4,4‘-Dihalogendiphenylsulfone bevorzugt. Besonders bevorzugt als Komponente (A1) sind 4,4‘-Dichlordiphenylsulfon, 4,4‘-Difluordiphenylsulfon und 4,4‘-Dibromdiphenylsulfon. Insbesondere bevorzugt sind 4,4‘-Dichlordiphenylsulfon und 4,4‘-Difluordiphenylsulfon, wobei 4,4‘-Dichlordiphenylsulfon am Meisten bevorzugt ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass Komponente (A1) mindestens 50 Gew.-% mindestens einer aromatischen Dihalogensulfon-Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4‘-Dichlordiphenylsulfon und 4,4‘-Difluordiphenylsulfon enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (A1) im Reaktionsgemisch (R_G).

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente (A1) mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 98 Gew.-% einer aromatischen Dihalogensulfonverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4‘-Dichlordiphenylsulfon und 4,4‘-Difluordiphenylsulfon, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (A1) im Reaktionsgemisch (R_G).

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform besteht die Komponente (A1) im Wesentlichen aus mindestens einer aromatischen Dihalogensulfonverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4‘-Dichlordiphenylsulfon und 4,4‘-Difluordiphenylsulfon. Unter „bestehend im Wesentlichen aus“ wird vorliegend verstanden, dass die Komponente (A1) mehr als 99 Gew.-%, bevorzugt mehr 99,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 99,9 Gew.-% mindestens einer aromatischen Dihalogensulfonverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4‘-Dichlordiphenylsulfon und 4,4‘-Difluordiphenylsulfon enthält, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (A1) im Reaktionsgemisch (R_G). Bei diesen Ausführungen ist 4,4‘-Dichlordiphenylsulfon als Komponente (A1) besonders bevorzugt.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform besteht Komponente (A1) aus 4,4‘-Dichlordiphenylsulfon.

Komponente (B1)

Das Reaktionsgemisch (R_G) enthält als Komponente (B1) mindestens eine aromatische Dihydroxyverbindung. Unter „mindestens eine aromatische Dihydroxyverbindung“ werden vorliegend genau eine aromatische Dihydroxyverbindung sowie Gemische aus zwei oder mehreren aromatischen Dihydroxyverbindungen verstanden. Als aromatische Dihydroxyverbindung werden üblicherweise Verbindungen eingesetzt, die zwei phenolische Hydroxygruppen aufweisen. Da das Reaktionsgemisch (R_G) ein Metallcarbonat enthält, können die Hydroxygruppen der Komponente (B1) im Reaktionsgemisch teilweise in deprotonierter Form vorliegen. Gleiches gilt für die Komponente (B2).

Die Komponente (B1) wird bevorzugt als Monomer eingesetzt. Das heißt, das Reaktionsgemisch (R_G) enthält Komponente (B1) als Monomer und nicht als Präpolymer.

Geeignete aromatische Dihydroxyverbindungen (Komponente (B1)) sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4‘-Dihydroxybiphenyl und 4,4‘-Dihydroxydiphenylsulfon.

Prinzipiell können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen wie beispielsweise Bisphenol A (IUPAC-Bezeichnung: 4,4'-(Propane-2,2-diyl)diphenol)) eingesetzt werden. Die erfindungsgemäß vorteilhaften Effekte, d.h. die niedrige Polydispersität (Q) und die hohen Einbauraten an Poylalkylenoxid, sind beim Einsatz von Dihydroxyverbindungen (Komponente (B1)) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4‘-Dihydroxybiphenyl und 4,4‘-Dihydroxydiphenylsulfon jedoch besonders ausgeprägt.

Bei den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren werden ausschließlich Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere (PPC) hergestellt, die als aromatische Dihydroxyverbindung Bisphenol A und als aromatische Dihalogenverbindung ein Dihalogendiphenylsulfon enthalten. Die im Stand der Technik hergestellten Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere (PPC), die Bisphenol A als aromatische Dihydroxyverbindung enthalten, werden auch als Polysulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere bezeichnet.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Reaktionsgemisch (R_G) kein Bisphenol A.

In einer weiteren Ausführungsform enthält das Reaktionsgemisch (R_G) maximal 5 Gew.-%, bevorzugt maximal 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 1 Gew.-% und isnbesondere maximal 0,1 Gew.-% Bisphenol A jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der im Reaktionsgemisch (R_G) enthaltenen aromatischen Dihydroxyverbindungen (Komponente B1).

Insbesondere bevorzugt enthält das Reaktionsgemisch (R_G) maximal 5 Gew.-%, bevorzugt maximal 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 1 Gew.-% und insbesondere maximal 0,1 Gew.-% Bisphenol A, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemischs (R_G). Am meisten bevorzugt enthält das Reaktionsgemisch (R_G) kein Bisphenol A.

Im Allgemeinen enthält die Komponente (B1) mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere mindestens 98 Gew.-% einer aromatischen Dihydroxyverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4‘-Dihydroxybiphenyl und 4,4‘-Dihydroxydiphenylsulfon, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (B1) im Reaktionsgemisch (R_G). Als aromatische Dihydroxyverbindung besonders bevorzugt ist 4,4‘-Dihydroxydiphenylsulfon.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass Komponente (B1) mindestens 50 Gew.-% einer aromatischen Dihydroxyverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4‘-Dihydroxybiphenyl und 4,4‘-Dihydroxydiphenylsulfon enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (B1) im Reaktionsgemisch (R_G).

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht die Komponente (B1) im Wesentlichen aus mindestens einer aromatischen Dihoydroxyverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4‘-Dihydroxybiphenyl und 4,4‘-Dihydroxydiphenylsulfon. Unter „bestehend im Wesentlichen aus“ wird vorliegend verstanden, dass die Komponente (B1) mehr als 99 Gew.-%, bevorzugt mehr 99,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 99,9 Gew.-% einer aromatischen Dihydroxyverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4‘-Dihydroxybiphenyl und 4,4‘-Dihydroxydiphenylsulfon enthält, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (B1) im Reaktionsgemisch (R_G).

In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform besteht Komponente (B1) aus 4,4‘-Dihydroxydiphenylsulfon.

Komponente (B2)

Als Komponente (B2) enthält das Reaktionsgemisch (R_G) mindestens eine Polyalkylenoxidverbindung, die mindestens eine freie Hydroxygruppe (–OH) und

mindestens eine verkappte Hydroxygruppe (–OR^A) aufweist. Unter „mindestens eine Polyalkylenoxidverbindung“ werden erfindungsgemäß sowohl genau eine Polyalkylenoxidverbindung als auch Mischungen aus zwei oder mehreren Polyalkylenoxidverbindungen verstanden.

Als Komponente (B2) sind Verbindungen geeignet, die sich von Polyalkylenoxiden ableiten. Als Polyalkylenoxide sind erfindungsgemäß solche Polyalkylenoxide geeignet, die durch Polymerisation von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, 1,2-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid oder Mischungen dieser Monomere erhältlich sind. Als Polyalkylenoxide sind solche mit zwei Hydroxygruppen besonders bevorzugt. Solche Polyalkylenoxide werden auch als Polyetherdiole bezeichnet. Geeignete Polyalkylenoxide enthalten im Allgemeinen 1 bis 500 Alkylenoxideinheiten. Bevorzugt sind Alkylenoxide, die 2 bis 300, besonders bevorzugt 3 bis 150, insbesondere bevorzugt 5 bis 100 und am meisten bevorzugt 10 bis 80 Alkylenoxideinheiten enthalten.

Um ausgehend von den vorstehend beschriebenen Polyalkylenoxiden zur Polyalkylenoxidverbindung (Komponente (B2)) zu gelangen, wird formal mindestens eine freie Hydroxygruppe (–OH) des Alkylenoxids zu einer verkappten Hydroxygruppe (–OR^A) umgewandelt. Geeignete Methoden zur Herstellung der Komponente (B2) sind dem Fachmann bekannt. Komponente (B2) kann beispielsweise durch ionische Polymerisation hergestellt werden, bei der Alkylenoxidmonomere in Gegenwart eines Alkoholatanions (R^AO^-) polymerisiert werden. Das Alkoholatanion (R^AO^-) dient dabei als Starter der Polymerisationsreaktion. Die verkappte Hydroxygruppe (–OR^A) wird bei dieser Ausführungsform über das Alkoholatanion (R^AO^-) in die Komponente (B2) eingeführt. Für den bevorzugten Fall, dass als Komponente (B2) eine Polyalkylenoxidverbindung eingesetzt wird, die sich von einem Polyalkylenoxid ableitet, welches zwei Hydroxygruppen aufweist, enthält die als Komponente (B2) eingesetzte Polyalkylenoxidverbindung somit eine freie Hydroxygruppe (–OH) und eine verkappte Hydroxygruppe (–OR^A).

Unter einer freien Hydroxygruppe (–OH) werde vorliegend Hydroxygruppen, das heißt Alkoholfunktionen, im eigentlichen Sinne verstanden. Hydroxygruppen können in Gegenwart von Basen deprotoniert werden, wobei das entsprechende Alkoholatanion (–O^-) entsteht.

Unter einer verkappten Hydroxygruppe (–OR^A) wird vorliegend eine Gruppe verstanden, die eine Verkappungsgruppe (R^A) enthält, die über eine Etherbindung an das Sauerstoffatom der ehemaligen OH-Gruppe gebunden ist. Die verkappte Hydroxygruppe (–OR^A) leitet sich somit formal durch eine Veretherung von einer freien Hydroxygruppe (–OH) ab. Geeignete Verkappungsgruppen (R^A) sind im Allgemeinen solche, die selbst keine freien OH-Gruppen aufweisen. Geeignete Verkappungsgruppen (R^A) können aliphatische oder aromatische Reste sein.

Beispielsweise Alkylgruppen, substituierte Alkylgruppen, Phenylgruppen oder substituierte Phenylgruppen. Bevorzugte geeignete Verkappungsgruppen (R^A) sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1-, C_2-, C_3-, C_4-, C_5-, C_6-, C_7-, C_8-, C_9-, C_{10}-, C_{11}-, C_{12}-, C_{13}-, C_{14}-, C_{15}-, C_{16}-, C_{17}-, C_{18}-, C_{19}-, C_{20}-, C_{21}- und C_{22}-Alkylgruppen. Besonders bevorzugte Verkappungsgruppen sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl, C_{16}-Alkyl und C_{18}-Alkyl.

Geeignete Verkappungsgruppen (R^A) können lineare oder verzweigte Alkylreste sein. Bevorzugt als Verkappungsgruppen (R^A) sind lineare Alkylgruppen. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Polyalkylenoxidverbindung (Komponente (B2)) eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) eingesetzt,

$$R^A\text{-}(OCH_2\text{-}CHR^B)_k\text{-}OH \qquad (I)$$

in der

R^A ein aliphatischer oder aromatischer Rest ist,

R^B Wasserstoff oder ein aliphatischer oder aromatischer Rest ist und

k eine Zahl im Bereich von 1 bis 500 ist.

Die allgemeine Formel (I) zeigt geeignete Polyalkylenoxidverbindungen, die als Komponente (B2) im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können. Die freie OH-Gruppe (–OH) ist am „rechten Ende“ der Formel (I) wiedergegeben. Die verkappte Hydroxygruppe (–OR^A) ist am „linken Ende“ der Formel (I) wiedergegeben. Als Komponente (B2) sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bevorzugt, in denen

R^A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl, C_{16}-Alkyl und C_{18}-Alkyl,

R^B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl und

k eine Zahl im Bereich von 10 bis 80 ist.

Besonders bevorzugt als Komponente (B2) sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der

R^A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl, C_{16}-Alkyl und C_{18}-Alkyl,

R^B Wasserstoff ist und

k eine Zahl im Bereich von 10 bis 80 ist.

Wie vorstehend bereits ausgeführt, leiten sich die als Komponente (B2) eingesetzten Polyaklylenoxidverbindungen formal von Polyalkylenoxiden ab.

Die Polyalkylenoxide, von denen sich die Komponente (B2) formal ableitet, weisen im Allgemeinen ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von mindestens 200 g/mol auf. Bevorzugt sind Polyalkylenoxide mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 200 bis 50000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 400 bis 40000 g/mol und insbesondere bevorzugt im Bereich von 600 bis 20000 g/mol, von denen sich die Komponente (B2) formal ableitet.

Als Polyalkylenoxide, von denen sich die Komponente (B2) formal ableitet, sind Polyethylenglycol, Polypropylenglycol sowie Copolymere aus Polyethylenglycol und Polypropylenglycol bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind Polyethylenglycolhomopolymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 600 bis 20000 g/mol.

Die Molekulargewichte der Polyalkylenoxide, von denen sich die Komponente (B2) formal ableitet, werden durch Bestimmung der OH-Zahl ermittelt. Die OH-Zahl der eingesetzten Polyakylenglycole (Polyalkylenoxide) wird mittels potentiometrischer Titration ermittelt. Dabei werden die OH-Gruppen zuerst mittels einer Acylierungsmischung aus Acetanhydrid und Pyridin verestert. Der Überschuss an Acetanhydrid wird dann durch Titration mit 1 molarer KOH bestimmt. Aus dem Verbrauch an KOH, der Menge an Acetanhydrid und der Probeneinwaage kann dann die OH-Zahl berechnet werden.

Da im Reaktionsgemisch (R_G) als Komponente (D) ein Metallcarbonat enthalten ist, können die Polyalkylenoxidverbindungen (Komponente (B2)) im Reaktionsgemisch (R_G) teilweise in deprotonierter Form vorliegen.

Die im Reaktionsgemisch (R_G) enthaltenen Polyalkylenoxidverbindungen, die mindestens eine freie Hydroxygruppe (–OH) und mindestens eine verkappte Hydroxygruppe (–OR^A) aufweisen, werden dem Reaktionsgemisch (R_G) als solche zugegeben. Das heißt die Polyalkylenoxide werden nicht in aktivierter Form eingesetzt. Unter „aktivierter Form“ werden Hydroxygruppen verstanden, die durch eine chemische Reaktion in einer Abgangsgruppe, wie beispielsweise einer Mesylatgruppe, umgewandelt wurden. Die verkappte Hydroxygruppe (–OR^A) stellt keine „aktivierte Form“ bzw. Abgangsgruppe dar.

Im Allgemeinen enthält Komponente (B2) mindestens 50 Gew.-% einer Polyalkylenoxidverbindung, deren Polyalkylenoxidteil durch Polymerisation von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, 1,2-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid oder Mischungen dieser Monomeren erhältlich ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (B2) im Reaktionsgemisch (R_G).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass Komponente (B2) mindestens 50 Gew.-% einer Polyalkylenoxidverbindung enthält, deren Polyalkylenoxidteil durch Polymerisation von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, 1,2-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid oder Mischungen dieser Monomere erhältlich ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (B2) im Reaktionsgemisch (R_G).

Bevorzugt sind als Komponente (B2) Polyalkylenoxidverbindungen, deren Polyalkylenoxidteil durch Polymerisation von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid zugänglich ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Komponente (B2) mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 98 Gew.-% einer Polyalkylenoxidverbindung, die eine freie Hydroxygruppe (–OH) und eine verkappte Hydroxygruppe ($–OR^A$) aufweist, und deren Polyalkylenoxidteil durch Polymerisation von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid erhältlich ist, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (B2) im Reaktionsgemisch (R_G).

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform besteht die Komponente (B2) im Wesentlichen aus einer Polyalkylenoxidverbindung, deren Polyalylenoxidteil durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und Propylenoxid erhältlich ist. Unter „bestehend im Wesentlichen aus“ wird vorliegend verstanden, dass die Komponente (B2) mehr als 99 Gew.-%, bevorzugt mehr als 99,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 99,9 Gew.-% mindestens einer Polyalkylenoxidverbindung enthält, deren Polyalkylenoxidteil durch Polymerisation von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid erhältlich ist, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (B2) im Reaktionsgemisch (R_G).

Bei dieser Ausführungsform ist als Polyakylenoxidteil Polyethylenglycol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 600 bis 20000 g/mol insbesondere bevorzugt.

Komponente (C)

Als Komponente (C) enthält das Reaktionsgemisch (R_G) mindestens ein aprotisches polares Lösungsmittel. Unter „mindestens ein aprotisches polares Lösungsmittel“ werden erfindungsgemäß genau ein aprotisches polares Lösungsmittel sowie Gemische aus zwei oder mehreren aprotischen polaren Lösungsmitteln verstanden.

Als aprotisches polares Lösungsmittel sind beispielsweise Anisol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, N-Methyl-2-Pyrrolidon, N-Ethyl-2-Pyrrolidon sowie Mischungen dieser Lösungsmittel geeignet.

Als aprotisches polares Lösungsmittel sind N-Methyl-2-Pyrrolidon, N-Ethyl-2-Pyrrolidon sowie Mischungen dieser Lösungsmittel bevorzugt. Besonders bevorzugt als aprotisches polares Lösungsmittel ist N-Methyl-2-Pyrrolidon.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Reaktionsgemisch (R_G) als Komponente (C) N-Methyl-2-Pyrrolidon enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält Komponente (C) mindestens 50 Gew.-% mindestens eines Lösungsmittels ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-Methyl-2-Pyrrolidon und N-Ethyl-2-Pyrrolidon, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (C) im Reaktionsgemisch (R_G). Als Komponente (C) ist N-Methyl-2-Pyrrolidon besonders bevorzugt.

In einer weiteren Ausführungsform besteht Komponente (C) im Wesentlichen aus N-Methyl-2-Pyrrolidon. Unter „bestehend im Wesentlichen aus“ wird vorliegend verstanden, dass die Komponente (C) mehr als 99 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 99,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 99,9 Gew.-% mindestens eines aprotischen polaren Lösungsmittels ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-Methyl-2-Pyrrolidon und N-Ethyl-2-Pyrrolidon enthält, wobei N-Methyl-2-Pyrrolidon bevorzugt ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht Komponente (C) aus N-Methyl-2-Pyrrolidon. N-Methyl-2-Pyrrolidon wird auch als NMP oder N-Methylpyrrolidon bezeichnet.

Das Reaktionsgemisch (R_G) enthält erfindungsgemäß keine Substanz, die mit Wasser ein Azeotrop bildet. Bei der Kondensationsreaktion zwischen den Komponenten (A1), (B1) und (B2) entsteht im erfindungsgemäßen Verfahren Reaktionswasser. Bei den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren wird zwingend ein Schleppmittel zugesetzt, um das bei der Kondensationsreaktion gebildete Reaktionswasser als Azeotrop zu entfernen.

Unter Azeotrop wird erfindungsgemäß ein Gemisch aus Wasser und einer oder mehreren weiteren Substanzen verstanden, das sich durch Destillation nicht trennen lassen. Unter Azeotrop wird erfindungsgemäß somit ein Gemisch aus Wasser und einer oder mehreren Substanzen verstanden, das sich beim Phasenübergang von flüssig nach gasförmig so verhält, als wäre es ein Reinstoff. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Reaktionsgemisch (R_G) kein Toluol und kein Chlorbenzol.

Komponente (D)

Das Reaktionsgemisch (R_G) enthält als Komponente (D) mindestens ein Metallcarbonat. Das Metallcarbonat ist bevorzugt wasserfrei. Als Metallcarbonate bevorzugt sind Alkali- und/oder Erdalkalicarbonate. Besonders bevorzugt als Metallcarbonate ist mindestens ein Metallcarbonat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Kalziumcarbonat. Besonders bevorzugt ist Kaliumcarbonat.

Das Metallcarbonat ist in einer bevorzugten Ausführungsform im Wesentlichen wasserfrei, das heißt es enthält maximal 1 Gew.-%, bevorzugt maximal 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt maximal 0,1 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Metallcarbonats (Komponente D). Die Wassermengen beziehen sich hierbei auf die Mengen vor der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht Komponente (D) im Wesentlichen aus Kaliumcarbonat. Unter „bestehend im Wesentlichen aus“ wird vorliegend verstanden, dass die Komponente (D) mehr als 99 Gew.-%, bevorzugt mehr als 99,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 99,9 Gew.-% Kaliumcarbonat enthält, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (D) im Reaktionsgemisch (R_G).

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht Komponente (D) aus Kaliumcarbonat.

Als Kaliumcarbonat besonders bevorzugt ist Kaliumcarbonat mit einer volumengewichteten mittleren Teilchengröße von weniger als 200 µm. Die volumengewichtete mittlere Teilchengröße des Kaliumcarbonats wird dabei bestimmt mit einem Partikelgrößemessgerät in einer Suspension des Kaliumcarbonats in N-Methyl-2-Pyrrolidon.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Reaktionsgemisch (R_G) keine Alkalihydroxide und keine Erdalkalihydroxide.

Besonders bevorzugt ist ein Reaktionsgemisch (R_G), in dem

die Komponente (A1)	mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% 4,4‘-Dichlordiphenylsulfon enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (A1) im Reaktionsgemisch (R_G),

die Komponente (B1) mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (B1) im Reaktionsgemisch (R_G),

die Komponente (B2) mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% einer Polyalkylenoxidverbindung der allgemeinen Formel (I) enthält, in der

R^A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl, C_{16}-Alkyl und C_{18}-Alkyl,

R^B Wasserstoff ist und

k im Bereich von 10 bis 80 liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (B2) im Reaktionsgemisch (R_G),

die Komponente (C) im Wesentlichen aus N-Methylpyrrolidon besteht und

die Komponente (D) im Wesentlichen aus Kaliumcarbonat besteht,

wobei das Reaktionsgemisch (R_G) keine Substanz enthält, die mit Wasser ein Azeotrop bildet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, dass die Komponente (A1) 4,4'-Dichlordiphenylsulfon, die Komponente (B1) 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und die Komponente (B2) eine Polyalkylenoxidverbindung ist, deren Polyalkylenoxidteil Polyethylenglycol ist.

Die Verhältnisse der Komponenten (A1), (B1) und (B2) im Reaktionsgemisch (R_G) können in weiten Bereichen variieren. Im Allgemeinen enthält das Reaktionsgemisch (R_G) pro 1 Mol der Komponente (A1) 0,7 bis 0,995 Mol der Komponente (B1) und 0,005 bis 0,3 Mol der Komponente (B2).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Reaktionsgemisch (R_G) pro ein Mol der Komponente (A1) 0,7 bis 0,995 Mol der Komponente (B1) und 0,005 bis 0,3 Mol der Komponente (B2) enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymeren (PPC) umfassend die Polykondensation eines Reaktionsgemischs (R_G) enthaltend die Komponenten:

(A1) mindestens eine aromatische Dihalogenverbindung, die mindestens 95 Gew.-% 4,4'-Dichlordiphenylsulfon enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (A1) im Reaktionsgemisch (R_G),

(B1) mindestens eine aromatische Dihydroxyverbindung, die mindestens 95 Gew.-% 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (B1) im Reaktionsgemisch (R_G),

(B2) mindestens eine Polyalkylenoxidverbindung, die mindestens eine freie Hydroxygruppe (–OH) und mindestens eine verkappte Hydroxygruppe (-OR^A) aufweist, die mindestens 95 Gew.-% einer Polyalkylenoxidverbindung der allgemeinen Formel (I) enthält,

$$R^A\text{-}(OCH_2\text{-}CHR^B)_K\text{-}OH$$

in der

- R^A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl, C_{16}-Alkyl und C_{18}-Alkyl,
- R^B Wasserstoff ist und
- k im Bereich von 10 bis 80 liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (B2) im Reaktionsgemisch (R_G),

(C) mindestens ein aprotisches polares Lösungsmittel, das im Wesentlichen aus N-Methylpyrrolidon besteht und

(D) mindestens ein Metallcarbonat, das im Wesentlichen aus Kaliumcarbonat besteht,

wobei das Reaktionsgemisch (R_G) keine Substanz enthält, die mit Wasser ein Azeotrop bildet, wobei das Reaktionsgemisch (R_G) maximal 5 Gew.-% Bisphenol A enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemischs (R_G) und wobei das Reaktionsgemisch (R_G) pro 1 Mol der Komponente (A1) 0,7 bis 0,995 Mol der Komponente (B1) und 0,005 bis 0,3 Mol der Komponente (B2).

Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymer (PPC)

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymers (PPC) wird das Reaktionsgemisch (R_G) unter Bedingungen, der sogenannten Carbonatmethode zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung (Polykondensationsreaktion) erfolgt dabei im Allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 250 °C, bevorzugt im Bereich von 100 bis 220 °C, wobei die Obergrenze der Temperatur durch den Siedpunkt des Lösungsmittels bei Normaldruck (1013,25 mbar) bestimmt wird. Die Umsetzung wird im Allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in einem Zeitintervall von 2 bis 12 Stunden, insbesondere im Bereich von 3 bis 10 Stunden.

Die Isolierung des erfindungsgemäß erhaltenen Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymers (PPC) kann beispielsweise durch Fällung der Polymerlösung in Wasser oder Gemischen von Wasser mit weiteren Lösungsmitteln erfolgen. Das ausgefällte PPC kann anschließend mit Wasser extrahiert und danach getrocknet werden. In einer Ausführungsform der Erfindung kann die Fällung auch in einem sauren Medium vorgenommen werden. Geeignete Säuren sind beispielsweise organische oder anorganische Säuren, beispielsweise Carbonsäuren wie Essigsäure, Propionsäure, Bernsteinsäure oder Zitronensäure sowie Mineralsäuren wie beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden hohe Einbauraten der Polyalkylenoxidverbindung (Komponente (B2)) erreicht. Unter Einbauraten im Hinblick auf die Polyalkylenoxidverbindung wird vorliegend die Menge der Polyalkylenoxidverbindung verstanden, die nach der Polykondensation in kovalent gebundener Form im Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymer (PPC) vorliegt, bezogen auf die ursprünglich im Reaktionsgemisch (R_G) enthaltene Menge der Polyalkylenoxidverbindung (Komponente (B2)). Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Einbauraten von ≥ 85 %, bevorzugt ≥ 90 % erreicht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymeren (PPC), bei dem mindestens 85 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, der im Reaktionsgemisch (R_G) enthaltenen Komponente (B2) in das Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymer (PPC) eingebaut werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere (PPC) mit niedrigen Polydispersitäten (Q) und hoher Glastemperatur (T_g) erhalten. Die Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere weisen darüber hinaus sehr geringe Mengen an Fremdstoffen, wie beispielsweise Schleppmitteln wie Toluol oder Chlorbenzol auf.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymer (PPC), das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist. Das Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymer (PPC) weist im Allgemeinen eine Polydispersität (Q) von ≤ 4, bevorzugt von ≤ 3,5 auf.

Die Polydispersität (Q) ist definiert als Quotient aus dem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_W) und dem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n). In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Polydispersität (Q) des Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymers (PPC) im Bereich von 2,0 bis ≤ 4, bevorzugt im Bereich von 2,0 bis ≤ 3,5.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_W) und das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) werden mittels Gelpermeationschromatographie gemessen.

Die Polydispersität (Q) und die mittleren Molekulargewichte des Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymers (PPC) wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in Dimethylacetamid (DMAc) gemessen. Als mobile Phase (Eluent) wurde DMAc, welches 0,5 Gew.-% Lithiumbromid enthält, eingesetzt. Die Konzentration der Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere (PPC-Lösung) betrug 4 mg pro Milliliter Lösung. Nach Filtration (Porengröße 0,2 µm) wurden 100 µl dieser Lösung in das GPC-System injiziert. Zur Trennung wurden vier unterschiedliche Säulen (beheizt auf 80 °C) verwendet. (GRAM Vorsäule, GRAM 30A, GRAM 1000A, GRAM 1000A; Trennmaterial: Polyestercopolymere der Fa. PSS). Das GPC-System wurde mit einer Durchflussrate von 1 ml pro Minute betrieben. Als Detektionssystem wurde ein DRI-Agilent 1100 verwendet. Zur Kalibrierung wurden ein PMMA-Standard der Fa. PSS mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 800 bis 1820000 g/mol eingesetzt.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymer (PPC) weist im Allgemeinen gewichtsmittlere Molekulargewichte (M_W) von 10 000 bis 150 000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 15 000 bis 120 000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 20 000 bis 90 000 g/mol auf. Die gewichtsmittleren Molekulargewichte (M_W) werden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen. Die Messung erfolgt dabei wie vorstehend beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Copolymere weisen eine erhöhte Glastemperatur (T_g) auf. Die Messung der Glastemperatur (T_g) erfolgte in einer DSC 2000 (TA Instruments) bei einer Aufheizrate von 20 K/min. Zur Messung werden etwa 5 mg der Substanz in einen Aluminium-Tiegel verschlossen. Im ersten Heizlauf werden die Proben auf 250 °C erhitzt, danach rasch auf -100 °C abgekühlt und dann im zweiten Heizlauf mit 20 k/min auf 250 °C erwärmt. Der jeweilige T_g-Wert wird aus dem zweiten Heizlauf bestimmt.

Die Erfindung betrifft zudem Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere (PPC), die im Mittel ein bis zwei Polyalkylenoxid-Blöcke und einen Polyarylethersulfon-Block enthalten. Bevorzugt enthalten die Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere (PPC) im Mittel zwei Polyalkylenoxid-Blöcke und einen Polyarylethersulfon-Block.

Die Polyarylethersulfon-Blöcke entstammen dabei der Polykondensationsreaktion zwischen den Komponenten (A1) und (B1). Die Polyalkylenoxid-Blöcke entstammen der Komponente (B2).

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert, ohne sie jedoch hierauf zu beschränken.

Eingesetzte Komponenten:

DCDPS:	4,4'-Dichlordiphenylsulfon,
DHDPS:	4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon,
Me-PEG 2000:	α-Methyl-ω-Hydroxy-Polyethylenglycol, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 2000 g/mol,
Kaliumcarbonat :	K_2CO_3, wasserfrei, mittlere Partikelgröße 32,4 µm,
NMP:	N-Methylpyrrolidon, wasserfrei,
PPC:	Polyarylethersulfon-Polyethylenoxid-Blockcopolymer.

Der Anteil an flüchtigen Bestandteilen, wie beispielsweise Toluol, wurde mittels Headspace-Gaschromatographie bestimmt. T_g M_n, M_W und Q wurden wie vorstehend beschrieben bestimmt.

Die Viskositätszahl VZ wurde nach DIN ISO 1628-1 in einer 1-Gew.-%igen NMP-Lösung gemessen.

Das Einbauverhältnis (die Einbaurate) von PEG wurde mittels ^{1}H-NMR in CDCl3 bestimmt. Dabei wird die Signalintensität der aliphatischen PEG-Einheiten im Verhältnis zur Intensität der aromatischen Einheiten aus dem Polyarylether betrachtet. Dabei ergibt sich ein Wert für den PEG-Anteil in Mol-%, welcher mit den bekannten Molgewichten der entsprechenden Struktureinheiten in Gew.-% umgerechnet werden kann. Die in Tabelle 1 aufgeführten Einbauraten ergeben sich dann als Quotient aus dem bestimmten Gewichtsanteil des PEG und dem theoretisch berechneten Wert.

Die Isolierung der Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere (PPC) erfolgt durch Zertropfung einer NMP-Lösung der Polymere in VE-Wasser bei Raumtemperatur. Die Fallhöhe beträgt 0,5 m. Der Durchsatz beträgt ca. 2,5 l pro

Stunde. Die erhaltenen Perlen werden anschließend bei 85 °C für zwanzig Stunden mit wasser extrahiert (Wasserdurchsatz 160 l/h). Danach werden die Perlen bei einer Temperatur unterhalb der Glastemperatur T_g auf eine Restfeuchte von weniger als 0,1 Gew.-% getrocknet.

Beispiel 1: erfindungsgemäße Herstellung PPC in Abwesenheit eines Schleppmittels

In einem 4L-Reaktor mit Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler mit Wasserabscheider wurden 574,16 g DCDPS, 490,33 g DHDPS, 80 g Me-PEG 2000 und 290,24 Kaliumcarbonat unter Stickstoffatmosphäre in 1053 ml NMP suspendiert. Der Ansatz wird binnen 1 h auf 190 °C erhitzt. Als Reaktionsdauer wird die Verweilzeit bei 190 °C betrachtet. Das Reaktionswasser wird abdestilliert und der Füllstand durch Hinzufügen von NMP während der Reaktion konstant gehalten. Nach 6 h Reaktionsdauer wird die Reaktion durch Verdünnen mit kaltem NMP (1947 ml) abgebrochen. Anschließend wird Stickstoff eingeleitet (20 l pro Stunde) und der Ansatz abgekühlt. Das entstandene Kaliumchlorid wird abfiltriert.

Beispiel 2: erfindungsgemäße Herstellung PPC in Abwesenheit eines Schleppmittels

In einem 4L-Reaktor mit Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler mit Wasserabscheider wurden 574,16 g DCDPS, 487,83 g DHDPS, 100 g Me-PEG 2000 und 290,24 Kaliumcarbonat unter Stickstoffatmosphäre in 1053 ml NMP suspendiert. Der Ansatz wird binnen 1 h auf 190 °C erhitzt. Als Reaktionsdauer wird die Verweilzeit bei 190 °C betrachtet. Das Reaktionswasser wird abdestilliert und der Füllstand durch Hinzufügen von NMP während der Reaktion konstant gehalten. Nach 6 h Reaktionsdauer wird die Reaktion durch Verdünnen mit kaltem NMP (1947 ml) abgebrochen. Anschließend wird Stickstoff eingeleitet (20 l pro Stunde) und der Ansatz abgekühlt. Das entstandene Kaliumchlorid wird abfiltriert.

Vergleichsbeispiel 3: Herstellung PPC in Gegenwart von Toluol als Schleppmittel

In einem 4L-Reaktor mit Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler und Wasserabscheider wurden 574,16 g DCDPS, 490,33 g DHDPS, 80 g Me-PEG 2000 und 290,24 g Kaliumcarbonat unter Stickstoffatmosphäre in 1053 mm NMP suspendiert. Als Schleppmittel wurden 250 ml Toluol zugegeben. Der Ansatz wurde auf 160 °C erhitzt und für 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Während dieser Zeit wird ein Azeotrop aus Toluol und Wasser abdestilliert (abdestillierte Toluolmenge ca. 100 ml). Abschließend wird der Ansatz auf 175 °C erhitzt und für 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Nachfolgend wird die Temperatur auf 190 °C erhöht, wobei weiteres Toluol abdestilliert wird. Als Reaktionsdauer wird die Verweilzeit bei einer Temperatur von 190 °C betrachtet. Nach 6 h Reaktionsdauer wird die Reaktion durch Verdünnen mit kaltem NMP (1947 ml) abgebrochen. Anschließend wird Stickstoff eingeleitet (20 l pro Stunde) und der Ansatz abgekühlt. Das entstandene Kaliumchlorid wird abfiltriert.

Vergleichsbeispiel 4: Herstellung PPC in Gegenwart von Toluol als Schleppmittel

In einem 4L-Reaktor mit Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler und Wasserabscheider wurden 574,16 g DCDPS, 487,83 g DHDPS, 100 g Me-PEG 2000 und 290,24 g Kaliumcarbonat unter Stickstoffatmosphäre in 1053 mm NMP suspendiert. Als Schleppmittel wurden 250 ml Toluol zugegeben. Der Ansatz wurde auf 160 °C erhitzt und für 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Während dieser Zeit wird ein Azeotrop aus Toluol und Wasser abdestilliert (abdestillierte Toluolmenge ca. 100 ml). Abschließend wird der Ansatz auf 175 °C erhitzt und für 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Nachfolgend wird die Temperatur auf 190 °C erhöht, wobei weiteres Toluol abdestilliert wird. Als Reaktionsdauer wird die Verweilzeit bei einer Temperatur von 190 °C betrachtet. Nach 6 h Reaktionsdauer wird die Reaktion durch Verdünnen mit kaltem NMP (1947 ml) abgebrochen. Anschließend wird Stickstoff eingeleitet (20 l pro Stunde) und der Ansatz abgekühlt. Das entstandene Kaliumchlorid wird abfiltriert.

Die Eigenschaften der erhaltenen Polyarylethersulfon-Polyethylenoxid-Blockcopolymere (PPC) sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 1

Beispiel	**1**	**2**	**V3**	**V4**
VZ [ml/g]	62,1	57,4	63,2	61,2
PEG-Anteil [Gew.-%]	8,0	9,7	7,7	9,4
Q [M_W/M_n]	2,9	3,2	4,1	4,3
Einbaurate [%]	96,0	97,0	95,0	96,0
T_g [°C]	174	165	168	158
Toluol [ppm]	0	0	5	7

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Polyarylethersulfon-Polyethylenoxid-Blockcopolymere zugänglich, die eine geringere Polydispersität (Q) aufweisen. Darüber hinaus zeichnen sich die Blockcopolymere durch hohe Glastemperaturen (T_g) aus. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden zudem gute Einbauraten und gute Viskositätszahlen (VZ) erreicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymeren (PPC) umfassend die Polykondensation eines Reaktionsgemischs (R_G) enthaltend die Komponenten:

   (A1) mindestens eine aromatische Dihalogenverbindung,

   (B1) mindestens eine aromatische Dihydroxyverbindung,

   (B2) mindestens eine Polyalkylenoxidverbindung, die mindestens eine freie Hydroxygruppe (–OH) und mindestens eine verkappte Hydroxygruppe (-OR^A) aufweist,

   (C) mindestens ein aprotisches polares Lösungsmittel und

   (D) mindestens ein Metallcarbonat,

   wobei das Reaktionsgemisch (R_G) keine Substanz enthält, die mit Wasser ein Azeotrop bildet.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (A1) mindestens 50 Gew.-% mindestens einer aromatischen Dihalogensulfon-Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4‘-Dichlordiphenylsulfon und 4,4‘-Difluordiphenylsulfon enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (A1) im Reaktionsgemisch (R_G).

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (B1) mindestens 50 Gew.-% einer aromatischen Dihydroxyverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4‘-Dihydroxybiphenyl und 4,4‘-Dihydroxydiphenylsulfon enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (B1) im Reaktionsgemisch (R_G).

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (B2) mindestens 50 Gew.-% einer Polyalkylenoxidverbindung enthält, deren Polyalkylenoxidteil durch Polymerisation von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, 1,2-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid oder Mischungen dieser Monomere erhältlich ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (B2) im Reaktionsgemisch (R_G).

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch (R_G) als Komponente (B2) eine Polyalkylenoxidverbindung der allgemeinen Formel (I) enthält,

$$R^A\text{-}(OCH_2\text{-}CHR^B)_k\text{-}OH \qquad (I)$$

in der

R^A ein aliphatischer oder aromatischer Rest ist,
R^B Wasserstoff oder eine aliphatischer oder aromatischer Rest ist,
k eine Zahl im Bereich von 1 bis 500 ist.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch (R_G) als Komponente (C) N-Methyl-2-Pyrrolidon enthält.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch (R_G) als Komponente (D) Kaliumcarbonat enthält.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A1) 4,4‘-Dichlordiphenylsulfon, die Komponente (B1) 4,4‘-Dihydroxydiphenylsulfon und die Komponente (B2) eine Polyalkylenoxidverbindung ist, deren Polyalkylenoxidteil Polyethylenglycol ist.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch (R_G) pro ein Mol der Komponente (A1) 0,7 bis 0,995 Mol der Komponente (B1) und 0,005 bis 0,3 Mol der Komponente (B2) enthält.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymer (PPC) eine Polydispersität (Q) von ≤ 4, bevorzugt von ≤ 3,5 aufweist, wobei Q definiert ist als der Quotient aus dem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_W und dem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Polykondensation mindestens 85 Gew.-% der im Reaktionsgemisch (R_G) enthaltenen Komponente (B2) in das Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymer (PPC) eingebaut werden.

12. Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymer (PPC) erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymer (PPC) gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_W) im Bereich von 10 000 bis 150 000 g/mol aufweist.

14. Polyarylethersulfon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymer (PPC) gemäß einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Polydispersität (Q) im Bereich von 2,0 bis ≤ 4 aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/058880

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G75/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 798 437 A (HANCOCK LAWRENCE FRANCIS [US] ET AL) 25 August 1998 (1998-08-25) Beispiele 1-4	1-14
X	US 5 700 903 A (HANCOCK LAWRENCE FRANCIS [US] ET AL) 23 December 1997 (1997-12-23) Beispiel 1	1-14
X	TING Y-P ET AL: "PREPARATION OF POLYSULFONE/POLY(ETHYLENE OXIDE) BLOCK COPOLYMERS", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 29, no. 23, 4 November 1996 (1996-11-04), pages 7619-7621, XP000631113, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA9600421 Schema 1, Tabellen 2 und 3	1-14

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 June 2014	25/06/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Kositza, Matthias

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/058880

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 031 591 A2 (BAYER AG [DE]) 30 August 2000 (2000-08-30) Ansprüche und Beispiele -----	12-14
X	DE 26 35 101 A1 (ICI AMERICA INC) 24 February 1977 (1977-02-24) Ansprüche und Beispiele -----	12-14
X	DE 27 33 905 A1 (ICI LTD) 2 February 1978 (1978-02-02) Ansprüche und Beispiele -----	12-14
X	EP 2 554 564 A1 (BASF SE [DE]) 6 February 2013 (2013-02-06) Ansprüche und Beispiele -----	12-14
X	WO 97/22406 A1 (RES CORP TECHNOLOGIES INC [US]) 26 June 1997 (1997-06-26) Ansprüche und Beispiele -----	12-14

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/058880

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5798437 A	25-08-1998	NONE	
US 5700903 A	23-12-1997	JP 4067564 B2	26-03-2008
		JP 2001525856 A	11-12-2001
		US 5700902 A	23-12-1997
		US 5700903 A	23-12-1997
		US 5834583 A	10-11-1998
EP 1031591 A2	30-08-2000	AT 256161 T	15-12-2003
		CA 2299101 A1	23-08-2000
		DE 19907605 A1	24-08-2000
		DK 1031591 T3	13-04-2004
		EP 1031591 A2	30-08-2000
		ES 2212932 T3	16-08-2004
		JP 2000239385 A	05-09-2000
		KR 20000058130 A	25-09-2000
		US 6365678 B1	02-04-2002
DE 2635101 A1	24-02-1977	AU 498722 B2	22-03-1979
		AU 1660876 A	09-02-1978
		CA 1101597 A1	19-05-1981
		DE 2635101 A1	24-02-1977
		FR 2320323 A1	04-03-1977
		GB 1492366 A	16-11-1977
		IT 1064684 B	25-02-1985
		JP S5227500 A	01-03-1977
		NL 7608700 A	08-02-1977
DE 2733905 A1	02-02-1978	DE 2733905 A1	02-02-1978
		FR 2359867 A1	24-02-1978
		GB 1569603 A	18-06-1980
		JP S5316098 A	14-02-1978
		JP S5523574 B2	24-06-1980
		US 4105636 A	08-08-1978
EP 2554564 A1	06-02-2013	AU 2012293014 A1	27-02-2014
		CA 2842502 A1	14-02-2013
		CN 103717638 A	09-04-2014
		EP 2554564 A1	06-02-2013
		EP 2739668 A1	11-06-2014
		KR 20140051997 A	02-05-2014
		WO 2013020871 A1	14-02-2013
WO 9722406 A1	26-06-1997	US 5911880 A	15-06-1999
		WO 9722406 A1	26-06-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/058880

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G75/00
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 798 437 A (HANCOCK LAWRENCE FRANCIS [US] ET AL) 25. August 1998 (1998-08-25) Beispiele 1-4	1-14
X	US 5 700 903 A (HANCOCK LAWRENCE FRANCIS [US] ET AL) 23. Dezember 1997 (1997-12-23) Beispiel 1	1-14
X	TING Y-P ET AL: "PREPARATION OF POLYSULFONE/POLY(ETHYLENE OXIDE) BLOCK COPOLYMERS", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, Bd. 29, Nr. 23, 4. November 1996 (1996-11-04), Seiten 7619-7621, XP000631113, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA9600421 Schema 1, Tabellen 2 und 3	1-14

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17. Juni 2014	25/06/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Kositza, Matthias

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/058880

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 031 591 A2 (BAYER AG [DE]) 30. August 2000 (2000-08-30) Ansprüche und Beispiele -----	12-14
X	DE 26 35 101 A1 (ICI AMERICA INC) 24. Februar 1977 (1977-02-24) Ansprüche und Beispiele -----	12-14
X	DE 27 33 905 A1 (ICI LTD) 2. Februar 1978 (1978-02-02) Ansprüche und Beispiele -----	12-14
X	EP 2 554 564 A1 (BASF SE [DE]) 6. Februar 2013 (2013-02-06) Ansprüche und Beispiele -----	12-14
X	WO 97/22406 A1 (RES CORP TECHNOLOGIES INC [US]) 26. Juni 1997 (1997-06-26) Ansprüche und Beispiele -----	12-14

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/058880

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5798437 A	25-08-1998	KEINE	
US 5700903 A	23-12-1997	JP 4067564 B2	26-03-2008
		JP 2001525856 A	11-12-2001
		US 5700902 A	23-12-1997
		US 5700903 A	23-12-1997
		US 5834583 A	10-11-1998
EP 1031591 A2	30-08-2000	AT 256161 T	15-12-2003
		CA 2299101 A1	23-08-2000
		DE 19907605 A1	24-08-2000
		DK 1031591 T3	13-04-2004
		EP 1031591 A2	30-08-2000
		ES 2212932 T3	16-08-2004
		JP 2000239385 A	05-09-2000
		KR 20000058130 A	25-09-2000
		US 6365678 B1	02-04-2002
DE 2635101 A1	24-02-1977	AU 498722 B2	22-03-1979
		AU 1660876 A	09-02-1978
		CA 1101597 A1	19-05-1981
		DE 2635101 A1	24-02-1977
		FR 2320323 A1	04-03-1977
		GB 1492366 A	16-11-1977
		IT 1064684 B	25-02-1985
		JP S5227500 A	01-03-1977
		NL 7608700 A	08-02-1977
DE 2733905 A1	02-02-1978	DE 2733905 A1	02-02-1978
		FR 2359867 A1	24-02-1978
		GB 1569603 A	18-06-1980
		JP S5316098 A	14-02-1978
		JP S5523574 B2	24-06-1980
		US 4105636 A	08-08-1978
EP 2554564 A1	06-02-2013	AU 2012293014 A1	27-02-2014
		CA 2842502 A1	14-02-2013
		CN 103717638 A	09-04-2014
		EP 2554564 A1	06-02-2013
		EP 2739668 A1	11-06-2014
		KR 20140051997 A	02-05-2014
		WO 2013020871 A1	14-02-2013
WO 9722406 A1	26-06-1997	US 5911880 A	15-06-1999
		WO 9722406 A1	26-06-1997