

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 436**

51 Int. Cl.:
C08L 71/12 (2006.01)
C08L 81/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08862893 .8**
96 Fecha de presentación: **17.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2225328**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.2010**

54 Título: **Copolímeros de polifenilsulfonacetona**

30 Prioridad:
18.12.2007 US 14485 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.04.2012

73 Titular/es:
Solvay Specialty Polymers USA, LLC.
4500 McGinnis Ferry Road
Alpharetta, GA 30005, US

72 Inventor/es:
BHATNAGAR, Atul;
LOONEY, William W. y
LOUIS, Chantal

74 Agente/Representante:
Linage González, Rafael

ES 2 379 436 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 polifenilsulfonacetona.

Referencia a solicitudes relacionadas

- 5 Esta solicitud reivindica el beneficio en virtud de la disposición 35 U.S.C. §119(e) de la solicitud provisional de EE.UU. n.º 61/014485 presentada el 18 de diciembre de 2007, cuyo contenido completo se incorpora en el presente documento por referencia a todos los efectos.

Campo de la invención

- 10 La presente invención se refiere a una clase particular de polímeros que comprenden grupos sulfona, grupos cetona y grupos poliarieno opcionalmente sustituidos, caracterizados por tener excelentes propiedades que los convierten en candidatos ideales para aplicaciones médicas, de fontanería o aeroespaciales.

Antecedentes de la invención

- 15 Los polímeros de sulfona aromáticos (tales como polifenilsulfona (PPSU), polietersulfona (PESU) y bisfenol A-polisulfona (PSU)) se han usado ampliamente en aplicaciones donde se han valorado sus extraordinarias propiedades. Estas propiedades incluyen estabilidad dimensional, bajo coeficiente de expansión térmica, conservación del módulo a alta temperatura, resistencia a la radiación, estabilidad hidrolítica y propiedades mecánicas de dureza. Tales aplicaciones incluyen artículos tan variados como instalaciones de fontanería, interiores de aviones comerciales, utensilios de cocina, aislamiento de cables y artículos de servicios alimenticios. Por ejemplo, la polifenilsulfona (PPSU) es un polímero comúnmente usado en aplicaciones tales como aplicaciones de fontanería, médicas y aeroespaciales.

- 20 Sin embargo, a pesar de su extraordinaria resistencia a la hidrólisis, estos polímeros también están sometidos a entornos químicos específicos que pueden producir rotura por tensión ambiental debida a exposición a diversos productos químicos ya sea a largo o a corto plazo. Estos entornos químicos incluyen, por ejemplo, agentes de curado de poliuretano o tensioactivos agresivos para las aplicaciones de fontanería, reactivos de limpieza y esterilización para las aplicaciones de materiales médicos. Además, éstos se enfrentan más adelante a requisitos de
25 limpieza y esterilización cada vez más rigurosos.

Por tanto hay una necesidad en la técnica de proporcionar nuevos polímeros que presenten todas las propiedades superiores de los polímeros de sulfona aromáticos, tales como estabilidad hidrolítica y propiedades mecánicas de dureza, mientras que también ofrezcan una extraordinaria resistencia química

- 30 Precisamente, los polímeros de cetona aromáticos ofrecen un equilibrio excepcional de propiedades técnicas, concretamente un alto punto de fusión, excelente estabilidad térmica, alta rigidez y resistencia, buena tenacidad y resistencia química realmente excelente. Sin embargo, la transición vítrea un tanto baja de estos materiales limita su uso en ciertas aplicaciones específicas donde la temperatura de uso es superior a 170°C. Además, sus altos costes impiden su uso en muchos mercados de productos básicos.

- 35 Los documentos de la técnica anterior describen diversos intentos de combinar las propiedades más ventajosas de polímeros de cetona aromáticos con las de polímeros de sulfona aromáticos.

El documento WO 2007/071780 a nombre del solicitante describe el uso de una cantidad eficaz de un poli(bifenil éter sulfona) para diluir un poli(aril éter cetona) produciendo composiciones poliméricas disponibles a un coste inferior que el de las composiciones de poli(aril éter cetona), y presentando una resistencia química que es al menos sustancialmente la misma que la obtenida por dichas composiciones de poli(aril éter cetona).

- 40 Desgraciadamente, esas combinaciones adolecen aún de malas propiedades intrínsecas, tales como opacidad, debido a su naturaleza de combinaciones. Además, las propiedades de las combinaciones normalmente dependen de las condiciones de procesamiento que pueden afectar a su morfología mientras que el polímero inventado no presenta esta sensibilidad.

- 45 El documento US 4.268.635 describe copolímeros de bloque que comprenden unidades de etersulfona y unidades de etercetona, que son cristalinas y muestran propiedades mejoradas a alta temperatura.

El documento DE 19513403 describe mezclas que comprenden poliarilenetercetona (A), poliarilenetersulfona (B), polímero cristalino líquido (C), carga (D) y aditivos (E). Estas mezclas se describen como homogéneas.

El documento WO 2004/096418 da a conocer el copolímero para preparar membranas de ultrafiltración de fibra hueca, cuya temperatura de vitrificación es más alta que la de la polisulfona comercial general.

50 La invención

La presente invención produce ahora polímeros disponibles que presentan una resistencia significativamente

mejorada a agentes químicos que se encuentran comúnmente en entornos donde se valoran altamente la baja fluencia y la excelente estabilidad hidrolítica de los actuales polímeros de sulfona aromáticos. Estos materiales tienen muchas de las características de los materiales amorfos (tales como tenacidad, encogimiento, etc.) que permiten que se usen en las herramientas diseñadas y construidas para PPSU.

5 En particular, la presente invención produce ahora polímeros disponibles que presentan una resistencia a la rotura por tensión ambiental (ESCR) mejorada, en comparación con la de los actuales polímeros de sulfona aromáticos, reduciendo consiguientemente por ejemplo la posibilidad de fallo por rotura por tensión inducida por disolvente en aplicaciones de fontanería y médicas.

10 Además, la presente invención produce ahora polímeros disponibles que presentan también un flujo de fusión mejorado en una razón de flujo de fusión dada en comparación con la PPSU, lo que puede ser significativo si se fuera a diseñar un molde de geometría compleja. Las partes de pared delgada pueden fabricarse de manera más fácil en comparación con la PPSU pura o con las combinaciones de PPSU de la técnica anterior.

Breve descripción de la figura

15 La figura 1 es un gráfico de la respuesta de ESCR de diferentes polímeros según la presente invención frente a otros polímeros y combinaciones sometidas a prueba, presentado en lo que se refiere a la clasificación relativa.

Descripción detallada de la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere por tanto a un polímero que comprende:

- grupos sulfona;

- grupos cetona;

20 - grupos poliarileno que están opcionalmente sustituidos;

en el que la razón del número de moles de grupos sulfona con respecto al número de moles de grupos cetona es mayor que 1.

25 Esta razón del número de moles de grupos sulfona con respecto al número de moles de grupos cetona es preferiblemente mayor que 1,25, más preferiblemente mayor que 1,4, todavía más preferiblemente mayor que 1,6 y lo más preferiblemente mayor que 2.

La expresión "grupos sulfona" pretende indicar grupos que contienen un grupo funcional sulfonilo (-S(=O)₂-) unido a dos átomos de carbono donde el átomo de azufre central está dos veces unido al oxígeno mediante con un doble enlace.

30 La expresión "grupos cetona" pretende indicar grupos que contienen un grupo funcional carbonilo (-C(=O)-) unido a dos átomos de carbono donde el átomo de carbono central está unido al oxígeno mediante un doble enlace.

La expresión "grupos poliarileno" pretende indicar grupos que contienen múltiples estructuras de anillo bencénico, uniéndose cada anillo bencénico directamente mediante al menos un enlace sencillo a al menos otro anillo bencénico.

Ejemplos no limitativos de tales grupos poliarileno incluyen:

35 - grupos poliarileno con anillos bencénicos condensados tales como naftilenos (y en particular 2,6-naftileno), antrilenos (y en particular 2,6-antrileno) y fenantrilenos (y en particular 2,7-fenantrileno), grupos naftacenilenos y pirenilenos;

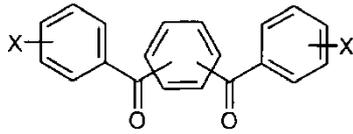
- grupos poliarileno con anillos bencénicos directamente unidos tales como grupos bifenileno (p-bifenileno, grupos trifenileno tales como p-trifenileno y grupos tetrafenileno tales como p-tetrafenileno);

40 - grupos poliarileno con anillos bencénicos condensados y directamente unidos tales como binaftilenos.

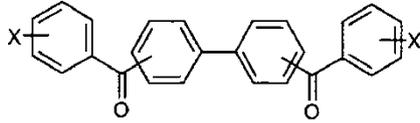
Los grupos poliarileno también están opcionalmente sustituidos. Tales grupos poliarileno sustituidos comprenden un átomo o grupo de átomos (es decir, un sustituyente) sustituido en lugar de un átomo de hidrógeno en uno o más de su(s) anillo(s) bencénico(s).

Como grupos poliarileno, se prefieren generalmente grupos bifenileno.

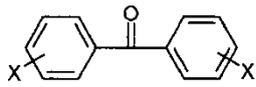
45 Los grupos cetona del polímero según la presente invención habitualmente se originan a partir de monómeros que contienen cetona. Ejemplos no limitativos de tales monómeros que contienen cetona incluyen:



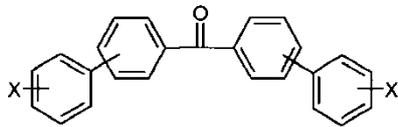
(1)



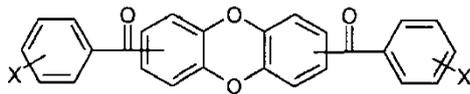
(2)



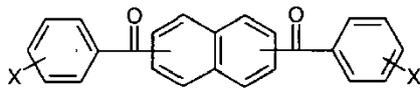
(3)



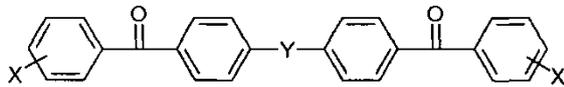
(4)



(5)



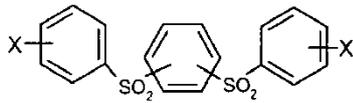
(6)



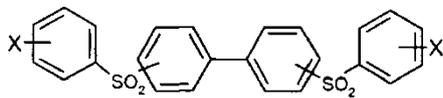
(7)

en las que X es un grupo halógeno, nitro, hidroxilo o tiol, y en las que Y es un grupo alquilo, arilo, cetona, -O-, o -S-.

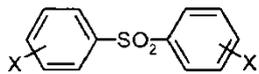
10 Los grupos sulfona del polímero según la presente invención se originan habitualmente a partir de monómeros que contienen sulfona. Ejemplos no limitativos de tales monómeros que contienen sulfona incluyen:



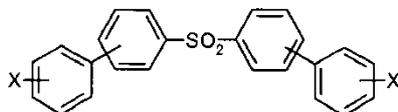
(8)



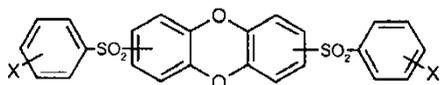
(9)



(10)

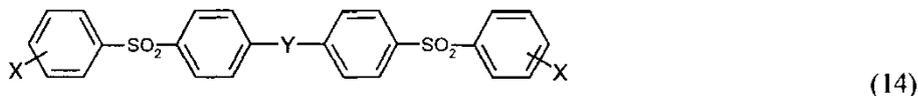


(11)



(12)

15



en las que X es un grupo halógeno, nitro, hidroxilo o tiol, y en las que Y es un grupo alquilo, arilo, cetona, -O-, o -S-.

5 El polímero según la presente invención está constituido de manera ventajosa y exclusiva por los monómeros anteriormente descritos. No obstante, el polímero según la presente invención puede contener otros monómeros. Ejemplos no limitativos de tales monómeros son:



10 en las que X es un grupo halógeno, nitro, hidroxilo o tiol, Ra son independientemente hidrógeno, cloro, bromo o un grupo hidrocarbonoxilo o hidrocarbonado monovalente C₁₋₃₀, cada Rb es hidrógeno, cloro o bromo, con tal de que al menos un B sea cloro o bromo e independientemente de que Rc sean hidrógeno o un grupo hidrocarbonado C₁₋₃₀, en las que cada Rd se selecciona independientemente de radicales hidrocarbonados monovalentes y radicales de halógeno; cada Re es independientemente alquilo C₁₋₆; cada Rf es independientemente H o alquilo C₁₋₆; y cada n se selecciona independientemente de números enteros positivos que tienen un valor de desde 0 hasta 3 inclusive. En una realización particular el 2,2,2',2'-tetrahidro-1,1'-espirobi[1H-inden]diol es 2,2,2', 2'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[1H-inden]6,6'-diol (a veces conocido como "SBI"). También pueden emplearse mezclas que comprenden cualquiera de los monómeros anteriores.

20 En algunas realizaciones de la invención, el polímero puede contener monómeros de hidrocarburos aromáticos sustituidos con dihidroxilo que incluyen 4,4'-(ciclopentiliden)difenol; 4,4'-(3,3,5-trimetilciclopentiliden)difenol; 4,4'-(ciclohexiliden)difenol; 4,4'-(3,3-dimetilciclohexiliden)difenol; 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexiliden)difenol; 4,4'-(metilciclohexiliden)difenol; 4,4'-bis(3,5-dimetil)difenol, 1,1-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)ciclohexano; 4,4-bis(4-hidroxifenil)heptano; 2,4'-dihidroxi-difenilmetano; bis(2-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxi-5-nitrofenil)metano; bis(4-hidroxi-2,6-dimetil-3-metoxifenil)metano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,2-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,1-bis(4-hidroxi-2-clorofenil)etano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (comúnmente conocido como bisfenol A); 2,2-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-etilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-isopropilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)propano; 3,5,3',5'-tetracloro-4,4'-dihidroxifenil)propano; bis(4-hidroxifenil)ciclohexilmetano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)-1-fenilpropano; 2,4'-dihidroxifenilsulfona; dihidroxinaftaleno, 2,6-dihidroxinaftaleno; hidroquinona; resorcinol; resorcinoles alquilo C₁₋₃-sustituidos; 2,2-bis-4-hidroxifenil)butano; 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano; 1,1-bis-(4-hidroxifenil)ciclohexano; bis-(4-hidroxifenilo); bis-(4-hidroxifenil)sulfuro; 2-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil)propano; 2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil)propano; 2-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano; bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)metano; 1,1-bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)etano; 2,2-bis-(3,5-dimetilfenil-4-

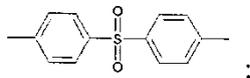
hidroxifenil)propano; 2,4-bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano; 3,3-bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)pentano; 1,1-bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)ciclopentano; 1,1-bis-(3,5,4-dimetilfenil-4-hidroxifenil)ciclohexano; bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)sulfuro, 3-(4-hidroxifenil)-1,1,3-trimetilindan-5-ol, y 1-(4-hidroxifenil)-1,3,3-trimetilindan-5-ol.

- 5 En una realización particular, los monómeros de hidrocarburo aromático sustituidos con dihidroxilo comprenden bisfenol A, bifenol e hidroquinona.

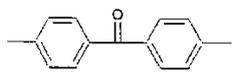
El término "alquilo", tal como se usa en las diversas realizaciones de la presente invención, pretende designar tanto radicales alquilo lineal, alquilo ramificado, aralquilo, cicloalquilo, bicicloalquilo, tricicloalquilo como policicloalquilo que contienen átomos de carbono e hidrógeno, y que contienen opcionalmente átomos además del carbono y el hidrógeno, por ejemplo átomos seleccionados de los grupos 15, 16 y 17 de la tabla periódica. El término "alquilo" también engloba la parte de alquilo de grupos alcóxido. En diversas realizaciones, los radicales alquilo normales y ramificados son aquellos que contienen desde 1 hasta aproximadamente 32 átomos de carbono, e incluyen como ejemplos no limitativos ilustrativos alquilo C₁₋₃₂ opcionalmente sustituido con uno o más grupos seleccionados de alquilo C₁₋₃₂, arilo o cicloalquilo C₃₋₁₅; y cicloalquilo C₃₋₁₅ opcionalmente sustituido con uno o más grupos seleccionados de alquilo C₁₋₃₂. Algunos ejemplos ilustrativos particulares comprenden metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, butilo terciario, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo y dodecilo. Algunos ejemplos ilustrativos no limitativos de radicales de cicloalquilo y bicicloalquilo incluyen ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, cicloheptilo, bicicloheptilo y adamantilo. En diversas realizaciones, los radicales aralquilo son aquellos que contienen desde 7 hasta aproximadamente 14 átomos de carbono; éstos incluyen, pero sin limitarse a, bencilo, fenilbutilo, fenilpropilo y feniletilo. En diversas realizaciones, los radicales arilo usados en las diversas realizaciones de la presente invención son aquellos radicales arilo sustituidos o no sustituidos que contienen de 6 a 18 átomos de carbono en el anillo. Algunos ejemplos ilustrativos no limitativos de estos radicales arilo incluyen arilo C₆₋₁₅ opcionalmente sustituido con uno o más grupos seleccionados del alquilo C₁₋₃₂, arilo o cicloalquilo C₃₋₁₅. Algunos ejemplos ilustrativos particulares de radicales arilo comprenden fenilo, bifenilo, toluilo y naftilo sustituidos o no sustituidos.

El polímero según la presente invención comprende generalmente:

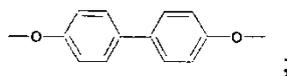
- al menos un grupo (G1) de fórmula



- al menos un grupo (G2) de fórmula



- al menos un grupo (G3) de fórmula



en el que la razón del número de moles de (G1) con respecto al número de moles de (G2) es mayor que 1.

- 35 Esta razón es preferiblemente mayor que 1,25, más preferiblemente mayor que 2. Por otro lado, es preferiblemente menor que 15 y más preferiblemente menor que 10.

Los grupos (G1), (G2) y (G3) pueden estar presentes en el polímero según la presente invención en su estructura principal o en sus cadenas terminales. Preferiblemente están comprendidos en sus unidades recurrentes.

El polímero según la presente invención se deriva preferiblemente de dos o más unidades recurrentes distintas. Más preferiblemente, se deriva de dos unidades recurrentes distintas.

40 Unidades recurrentes (R1)

El polímero tal como se describió anteriormente puede comprender unidades recurrentes (R1) que pueden obtenerse mediante la reacción entre al menos un compuesto de dihalo aromático (D1-1) que comprende al menos un grupo (G1), y al menos un compuesto de dihidroxilo aromático.

- 45 Las unidades recurrentes (R1) comprenden al menos un grupo (G1), pero también pueden comprender grupos (G2) y/o (G3). También pueden estar libres de grupos (G2) y (G3). Se obtuvieron excelentes resultados con unidades recurrentes (R1) que comprenden grupos (G1) y (G2) o (G3).

El compuesto de dihalo aromático (D1-1) que comprende al menos un grupo (G1) de unidades recurrentes (R1) es preferiblemente 4,4'-dihalodifenilsulfona o 4,4'-bis[(4-clorofenil)sulfonyl]-1,1'-bifenilo. Más preferiblemente, es 4,4'-dihalodifenilsulfona. Todavía más preferiblemente, la 4,4'-dihalodifenilsulfona se selecciona del grupo que consiste en 4,4'-diclorodifenilsulfona, 4,4'-difluorodifenilsulfona y mezclas de los mismos.

- 5 El compuesto de dihidroxilo aromático de unidades recurrentes (R1) es preferiblemente 4,4'-bifenol o 4,4'-dihidroxibenzofenona.

Unidades recurrentes (R2)

- 10 El polímero tal como se describió anteriormente puede comprender además unidades recurrentes (R2) que pueden obtenerse mediante la reacción entre al menos un compuesto de dihidroxilo aromático (D1-2) que comprende al menos un grupo (G1), y al menos un compuesto de dihalo aromático.

Las unidades recurrentes (R2) comprenden al menos un grupo (G2), pero también pueden comprender grupos (G1) y/o (G3). También pueden estar libres de grupos (G1) y (G3). Se obtuvieron excelentes resultados por ejemplo con unidades recurrentes (R1) que comprenden tanto grupos (G2) como (G1).

- 15 El compuesto de dihidroxilo aromático (D1-2) que comprende al menos un grupo (G1) de unidades recurrentes (R2) es preferiblemente dihidroxidifenilsulfona.

Unidades recurrentes (R3)

El polímero tal como se describió anteriormente puede comprender además unidades recurrentes (R3) que pueden obtenerse mediante la reacción entre al menos un compuesto de dihalo aromático (D2-1) que comprende al menos un grupo (G2) y al menos un compuesto de dihidroxilo aromático.

- 20 Las unidades recurrentes (R3) comprenden al menos un grupo (G2), pero también pueden comprender grupos (G1) y/o (G3). También pueden estar libres de grupos (G1) y (G3). Se obtuvieron excelentes resultados por ejemplo con unidades recurrentes (R3) que comprenden tanto grupos (G2) como (G1).

El compuesto de dihidroxilo aromático de unidades recurrentes (R3) es preferiblemente 4,4'-bifenol.

- 25 El compuesto de dihalo aromático (D2-1) es preferiblemente una 4,4'-dihalobenzofenona. Más preferiblemente, la 4,4'-dihalobenzofenona se selecciona del grupo que consiste en 4,4'-diclorobenzofenona, 4,4'-difluorobenzofenona y mezclas de los mismos.

Unidades recurrentes (R4)

- 30 El polímero tal como se describió anteriormente puede comprender además unidades recurrentes (R4) que pueden obtenerse mediante la reacción entre al menos un compuesto de dihidroxilo aromático (D2-2), que comprende al menos un grupo (G2) y al menos un compuesto de dihalo aromático.

Las unidades recurrentes (R4) comprenden al menos un grupo (G2), pero también pueden comprender grupos (G1) y/o (G3). También pueden estar libres de grupos (G1) y (G3). Se obtuvieron excelentes resultados por ejemplo con unidades recurrentes (R4) que comprenden tanto grupos (G2) como (G1).

- 35 El compuesto de dihidroxilo aromático (D2-2) de unidades recurrentes (R4) es preferiblemente 4,4'-dihidroxibenzofenona.

Unidades recurrentes (R5)

El polímero tal como se describió anteriormente puede comprender además unidades recurrentes (R5) que pueden obtenerse mediante la reacción entre al menos un compuesto de dihalo aromático (D3-1), que comprende al menos un grupo (G3) y al menos un compuesto de dihidroxilo aromático.

- 40 Las unidades recurrentes (R5) comprenden al menos un grupo (G3), pero también pueden comprender grupos (G1) y/o (G2). También pueden estar libres de grupos (G1) y (G2). Se obtuvieron excelentes resultados por ejemplo con unidades recurrentes (R5) que comprenden tanto grupos (G3) como (G1).

El compuesto de dihidroxilo aromático de unidades recurrentes (R5) es preferiblemente 4,4'-bifenol.

Unidades recurrentes (R6)

- 45 El polímero tal como se describió anteriormente puede comprender además unidades recurrentes (R6) que pueden obtenerse mediante la reacción entre al menos un compuesto de dihidroxilo aromático (D3-2), que comprende al menos un grupo (G3) y al menos un compuesto de dihalo aromático.

Las unidades recurrentes (R6) comprenden al menos un grupo (G3), pero también pueden comprender grupos (G1) y/o (G2). También pueden estar libres de grupos (G1) y (G2). Se obtuvieron excelentes resultados por ejemplo con

unidades recurrentes (R6) que comprenden tanto grupos (G3) como (G1).

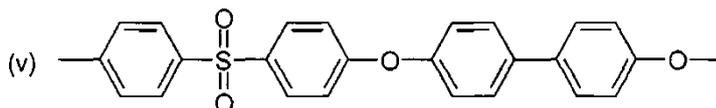
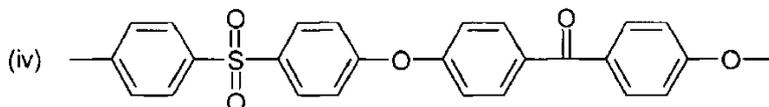
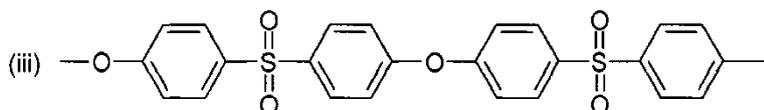
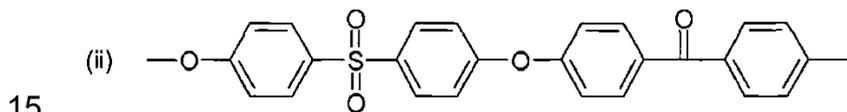
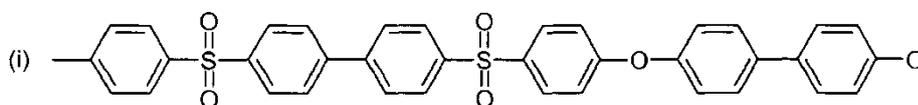
El compuesto de dihidroxilo aromático (D3-2) de unidades recurrentes (R6) es preferiblemente 4,4'-bifenol.

5 El polímero de la presente invención tiene un peso molecular promedio en número de ventajosamente al menos 500, preferiblemente al menos 5.000 y más preferiblemente al menos 10.000. Además, el polímero de la presente invención tiene un peso molecular promedio en número de ventajosamente como mucho 40.000, preferiblemente como mucho 35.000, y más preferiblemente como mucho 30.000.

En una realización particular, el polímero según la presente invención está preferiblemente libre de grupos hidroquinona.

10 Las unidades recurrentes (R1), (R2), (R3), (R4), (R5) y (R6) pueden ser iguales o diferentes. Por ejemplo, una unidad recurrente que comprende tanto grupos (G1) como (G2) se encuentra dentro de ambas definiciones de unidades recurrentes (R1) y (R4).

A continuación se enumeran ejemplos no limitativos de tales unidades recurrentes tal como se describieron anteriormente:



20 La unidad recurrente (i) es un ejemplo de unidades recurrentes que son al mismo tiempo las unidades recurrentes (R1) y (R6). Las unidades recurrentes (ii) a (v) son respectivamente al mismo tiempo las unidades recurrentes (R2) y (R3), (R1) y (R2), (R1) y (R4), y finalmente (R1) y (R6).

Se obtuvieron excelentes resultados con polímeros que comprenden las unidades recurrentes tanto (R1) como (R3).

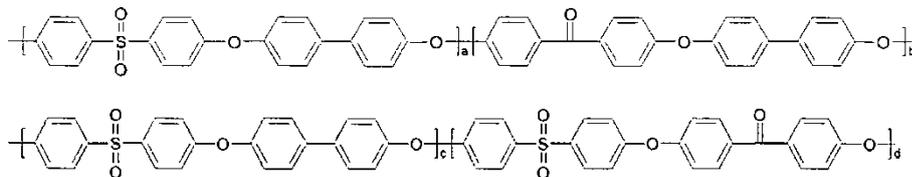
25 La razón del peso total de unidades recurrentes (R1), (R2), (R3), (R4), (R5) y (R6) con respecto al peso total del polímero es ventajosamente superior a 0,5. Esta razón está preferiblemente superior a 0,7, más preferiblemente superior a 0,9 y todavía más preferiblemente superior a 0,95. Lo más preferiblemente, el polímero según la presente invención no comprende ninguna otra unidad recurrente aparte de las unidades recurrentes (R1), (R2), (R3), (R4), (R5) y (R6).

30 El polímero según la presente invención comprende ventajosamente más de 100 g de grupos (G1) por kg de polímero. Preferiblemente, comprende más de 200 g, más preferiblemente, más de 300 g de grupos (G1) y lo más preferiblemente más de 350 g de grupos (G1) por kg de polímero.

El polímero según la presente invención comprende ventajosamente más de 25 g de grupos (G2) por kg de polímero. Preferiblemente, comprende más de 50 g, más preferiblemente, más de 75 g de grupos (G2) y lo más preferiblemente más de 100 g de grupos (G2) por kg de polímero.

35 El polímero según la presente invención comprende ventajosamente más de 100 g de grupos (G3) por kg de polímero. Preferiblemente, comprende más de 200 g, más preferiblemente, más de 250 g de grupos (G3) y lo más preferiblemente más de 300 g de grupos (G3) por kg de polímero.

Se obtuvieron excelentes resultados con los polímeros que presentan las siguientes estructuras:



5 representando a y c entre el 65 y el 90% molar, representando b y d entre el 10 y el 35% molar del polímero completo.

10 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una composición que comprende los copolímeros descritos anteriormente, y al menos un componente opcional. Tal componente opcional puede ser particularmente un polímero del mismo tipo u otro polímero tal como polisulfona, polifenilsulfona, polieterimida, poliamidoimida o cualquier polímero que presente estabilidad térmica suficiente para resistir una temperatura de procesamiento mayor de 350°C. También pueden ser componentes no poliméricos tales como un disolvente, carga o aditivo, particularmente tal como vidrio, mineral, fibra de carbono, aceites de silicona, colorantes y pigmentos, agentes de refuerzo, agentes lubricantes, estabilizadores térmicos, adyuvantes de procesamiento, agentes anti-estáticos, extendedores, pigmentos orgánicos y/o inorgánicos como TiO₂, negro de carbón, eliminadores de ácido, tales como MgO, estabilizadores, es decir, óxidos y sulfuros metálicos tales como óxido de zinc y sulfuro de zinc, antioxidantes, retardadores de la llama, agentes de supresión de humo, y cargas particuladas y agentes de nucleación tales como talco, mica, dióxido de titanio, caolín y similares.

15 La composición polimérica comprende ventajosamente más del 1% en peso, preferiblemente más del 10% en peso, todavía más preferiblemente más del 50% en peso, y lo más preferiblemente más del 90% en peso, en relación con el peso total de la composición, del polímero tal como se describió anteriormente.

20 El peso de dichos componentes opcionales, basado en el peso total de la composición polimérica, oscila generalmente entre el 0 y el 30%, preferiblemente entre el 0 y el 20%, más preferiblemente entre el 0 y el 10%, todavía más preferiblemente entre el 0 y el 5%. La composición polimérica también puede estar sustancialmente libre de dichos componentes opcionales.

25 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un proceso para sintetizar el polímero tal como se describió anteriormente, que comprende las etapas de:

30 - añadir al menos un compuesto difuncional que comprende un grupo sulfona, al menos un compuesto difuncional que comprende un grupo cetona, al menos un compuesto difuncional que comprende un grupo poliarileno opcionalmente sustituido y al menos un carbonato y/o bicarbonato de metal alcalino a un medio de reacción, en el que la razón del número total de moles del compuesto difuncional que comprende un grupo sulfona con respecto al número total de moles del compuesto difuncional que comprende un grupo cetona es mayor que 1;

- hacer reaccionar entre sí dicho compuesto difuncional que comprende un grupo sulfona, dicho compuesto difuncional que comprende un grupo cetona, y dicho compuesto difuncional que comprende un grupo poliarileno opcionalmente sustituido con el fin de obtener un polímero;

- detener dicha reacción tan pronto como el polímero así obtenido alcanza el peso molecular deseado;

35 - recuperar el polímero una vez alcanzado el peso molecular deseado.

40 El proceso según la presente invención puede llevarse a cabo ventajosamente en presencia de un disolvente. De hecho, preferiblemente se lleva a cabo en presencia de un disolvente aprótico polar. Se obtuvieron buenos resultados con un disolvente seleccionado del grupo que consiste en difenilsulfona, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, N-metilpirrolidona, difenilsulfona, dimetilsulfona y mezclas de los mismos. Se obtuvieron excelentes resultados con difenilsulfona.

En el proceso según la presente invención, el compuesto difuncional que comprende un grupo sulfona comprende un grupo (G1), el compuesto difuncional que comprende un grupo cetona comprende un grupo (G2), y el compuesto difuncional que comprende un grupo poliarileno sustituido comprende preferiblemente un grupo (G3).

45 En el proceso según la presente invención, la razón del número total de moles del compuesto difuncional que comprende un grupo (G1) con respecto al número total de moles del compuesto difuncional que comprende un grupo (G2) es preferiblemente mayor que 1,25, más preferiblemente mayor que 2. Por otro lado, esta razón es preferiblemente menor que 15 y más preferiblemente menor que 10.

50 En el proceso según la presente invención, el medio de reacción se calienta preferiblemente con el fin de hacer reaccionar dicho compuesto difuncional que comprende un grupo (G1), dicho compuesto difuncional que comprende un grupo (G2), y dicho compuesto difuncional que comprende un grupo (G3) con el fin de obtener un polímero. El

- 5 medio de reacción se calienta preferiblemente a una temperatura superior a 200°C, más preferiblemente superior a 225°C y todavía más preferiblemente superior a 250°C. Por otro lado, el medio de reacción se calienta es preferiblemente a una temperatura inferior a 350°C, más preferiblemente inferior a 325°C y todavía más preferiblemente inferior a 300°C. Se obtuvieron buenos resultados cuando la temperatura del medio de reacción se elevó hasta 275°C.
- El proceso según la presente invención se lleva a cabo preferiblemente bajo un flujo positivo de gas inerte tal como nitrógeno. Además, también se lleva a cabo preferiblemente en condiciones anhidras.
- 10 En el proceso según la presente invención, la polimerización se detiene enfriando el medio de reacción tan pronto como el polímero obtenido alcanza el peso molecular deseado. El medio de reacción se enfría preferiblemente a temperatura ambiente.
- 15 El proceso según la presente invención también puede comprender adicionalmente la ocupación de extremos del polímero obtenido. La ocupación de extremos del polímero puede realizarse mediante la adición de un exceso de un compuesto de dihalo, preferiblemente un compuesto de dihalo tal como diclorodifenilsulfona. Sin embargo, la ocupación de extremos también puede realizarse usando un cloruro de alquilo monofuncional tal como cloruro de metilo.
- 20 En el proceso según la presente invención, el carbonato y/o bicarbonato de metal alcalino se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en carbonato y/o bicarbonato de sodio, potasio y mezclas de los mismos. Son más preferidos el carbonato y/o bicarbonato de sodio o mezclas de sodio y potasio. Todavía son más preferidas las mezclas carbonato y/o bicarbonato de sodio y potasio. Se obtuvieron excelentes resultados cuando se usó una mezcla de y carbonato de sodio y potasio, en una razón de 1:19. La razón del número total de moles del carbonato y/o bicarbonato de metal alcalino y el compuesto diol aromático total oscila preferiblemente entre 1,001 y 1,20, más preferiblemente entre 1,005 y 1,15, todavía más preferiblemente entre 1,008 y 1,12 y lo más preferiblemente entre 1,01 y 1,10. El carbonato o bicarbonato de metal alcalino es preferiblemente anhidro. Por tanto, se usa preferiblemente después de una etapa de secado preliminar.
- 25 Generalmente se prefiere evitar la despolimerización del polímero obtenido. Por tanto, el proceso según la presente invención también puede comprender, cuando se usa un compuesto de difluoro aromático, la etapa adicional de añadir una sal (S) después de haberse detenido la reacción tan pronto como el polímero así obtenido alcanza el peso molecular deseado. La sal (S) se elige preferiblemente de haluro de litio, calcio y magnesio o mezclas de los mismos. Más preferiblemente se elige de cloruro de litio, calcio y magnesio, o mezclas de los mismos, y lo más preferiblemente cloruro de litio. La sal (S) se añade ventajosamente en una cantidad que oscila entre 0 y 20 veces el número total de moles del compuesto de difluoro aromático añadido al medio de reacción. Preferiblemente oscila entre 2 y 18, más preferiblemente entre 4 y 6 y todavía más preferiblemente entre 6 y 14. Se obtuvieron excelentes resultados cuando se usó una cantidad de aproximadamente 8 veces el número total de moles del compuesto de difluoro aromático añadido al medio de reacción. La sal (S) se usa preferiblemente en una forma anhidra. Por tanto, la sal (S) se añade preferiblemente después de una etapa de secado preliminar.
- 30 El proceso inventado es muy adecuado para la preparación del polímero anteriormente descrito.
- 35 Gracias a sus excelentes propiedades, especialmente a sus propiedades mecánicas, el polímero y la composición polimérica según la invención pueden conformarse en una gran variedad de artículos o partes de artículos usados en aplicaciones que requieren gran resistencia, resistencia al impacto, capacidad de altas temperaturas, resistencia química, etc.
- 40 Por tanto, un aspecto adicional de la presente invención se refiere también a un artículo que comprende el polímero tal como se describió anteriormente o la composición polimérica tal como se describió anteriormente o el polímero sintetizado según el proceso tal como se describió anteriormente.
- 45 El polímero y la composición polimérica comprendidos en el artículo según la presente invención tienen las mismas características respectivamente que el copolímero y la composición polimérica según la presente invención, en todas sus realizaciones, tal como se detalló anteriormente.
- 50 El artículo es ventajosamente un artículo usado en aplicaciones médicas, de fontanería o aeroespaciales. Ejemplos no limitativos de los mismos se enumeran más adelante. Entre ellos, el artículo según la presente invención puede ser particularmente un tubo, un accesorio, un colector, una válvula, un instrumento médico o parte del instrumento, una bandeja o estuche médicos, un componente o panel interior de avión, utensilios de cocina, una jaula para animales de laboratorio, un equipo de laboratorio, un revestimiento y un material compuesto.
- 55 Las excelentes propiedades, y en particular su resistencia química, presentadas por el copolímero y la composición polimérica tal como se describieron anteriormente permite un menor riesgo de fallo por exposición de los artículos según la presente invención productos químicos encontrados en su entorno. Tales productos químicos comúnmente encontrados incluyen cementos de disolvente para PVC y CPVC (metil etil cetona (MEC), tetrahidrofurano (THF) y ciclohexanona), pinturas a base de disolvente y masillas, espumas de sellado PU, diversos adhesivos, agentes de limpieza que contienen productos químicos tensioactivos y formulaciones contra las plagas que contienen vehículos

de de solvente, limpiadores químicos, limpiadores enzimáticos, fluidos hidráulicos, combustibles.

Ejemplos no limitativos de artículos según la presente invención son:

Fontanería - accesorios y colectores

5 Los artículos según la presente invención pueden ser sistemas de fontanería que incluyen una serie de cañerías, accesorios, colectores y válvulas que se usan para el transporte de agua y otros fluidos bajo presión. Aplicaciones comunes de los mismos incluyen sistemas domésticos de calefacción por radiador, agua caliente y fría, sistemas de calefacción y refrigeración de suelo y pared, sistemas de aire comprimido y sistemas de tuberías para gas natural. Tales accesorios pueden ser accesorios de pieza de inserción usados conjuntamente con PEX (polietileno entrecruzado), PEX/Al/PEX, PE (polietileno)/Al/PE, PB (polibutileno) y otra solución de tubería flexible donde la
10 tubería se sujeta al accesorio mediante algún tipo de deformación mecánica de un anillo o manguito de metal en la superficie de diámetro exterior de la tubería, lo que produce el flujo del plástico de la tubería alrededor de las características del accesorio producido a partir del polímero. Dicho anillo usado para comprimir la tubería también puede comprender el copolímero o la composición polimérica tal como se describieron anteriormente. Dichos accesorios también pueden ser accesorios de tubería en los que la tubería de cualquier material (plástico, acero, cobre) se inserta dentro del accesorio y se forma un sello en el diámetro exterior o diámetro interior de la tubería por medio de un material elastomérico y la tubería se retiene en los accesorios mediante otros medios mecánicos. Los colectores usados por ejemplo para la distribución de agua que incorporan cualquiera de los medios anteriores de conexión de la tubería para hacer un sistema de fontanería, así como válvulas usadas en sistemas de fontanería para detener el flujo en cualquiera de los accesorios o aparatos que se conectan a la tubería como parte de un
15 sistema de fontanería, también son parte de la presente invención.
20

Fontanería - grifos y válvulas

Otros artículos incluyen vías de agua para aplicaciones de grifos y cuerpos de válvula para duchas, que se someten a tensión hidrostática a largo plazo, en las zonas de baño, cocina o lavandería en las que pueden estar presentes productos químicos de limpieza que contienen tensioactivos u otros agentes agresivos de rotura por tensión y/o los productos químicos usados durante la instalación pueden entrar en contacto con la pieza y producir fallos prematuros a través de rotura por tensión ambiental.
25

Médicas/dentales/de atención sanitaria

En el campo médico, los artículos según la presente invención incluyen instrumentos médicos o partes de instrumentos (asas, gafas de visión), componentes de equipos médicos que manejan o dispensan productos químicos usados en procedimientos médicos (tal como anestesia), estuches y bandejas usados para contener tales instrumentos, requiriendo todos ellos limpieza y esterilización usando vapor, radiación, limpiadores enzimáticos y/o limpiadores químicos.
30

Interiores de aviones

Otros artículos según la presente invención también incluyen componentes y paneles interiores (conductos, recubrimientos de cable, etc.) en aviones que requieren generación de humo y llama débil durante la ignición y se someten a rotura por tensión química por la exposición intencionada o accidental a productos químicos de limpieza, fluidos hidráulicos, combustibles u otros productos químicos que se encuentran en el entorno.
35

Servicios alimenticios

Otros artículos incluyen componentes de plástico usados en aplicaciones de servicios alimenticios comerciales tales como bandejas de calentamiento, bandejas para placas de vapor, equipo dispensador comercial de utensilios de cocina de plástico en los que se ha observado rotura por tensión en componentes producidos de otros polímeros amorfos de alta Tg debido a la naturaleza de los productos alimenticios cuando se exponen a alta elevada (diversos aceites y grasas) o a los productos químicos de limpieza usados en la limpieza de los componentes.
40

Equipo para lecherías

Otros artículos según la presente invención también incluyen componentes de sistemas de tuberías usados para la recogida o transporte de leche y otros productos lácteos, en los que tales componentes están sometidos a limpiadores químicos agresivos y/u otros productos químicos usados en el entorno de recogida de leche, tales como insecticidas.
45

Jaulas para animales de laboratorio

Otros artículos incluyen jaulas usadas para alojar ratones y ratas con el propósito de realizar estudios médicos, en los que las jaulas se someten a entornos de limpieza agresivos similares a los usados para los componentes médicos.
50

Equipo de laboratorio

Otros artículos también incluyen embudos, dispositivo de filtro y otro equipo de laboratorio que pueden requerir aplicación agresiva de productos químicos.

Revestimiento y materiales compuestos

- 5 Otros artículos según la presente invención también incluyen revestimiento y materiales compuestos con resistencia mejorada a productos químicos agresivos, aplicados en forma de polvo o emulsiones como revestimientos de un único componente o de múltiples componentes, para utensilios de cocina antiadherentes, revestimientos resistentes a la corrosión y revestimientos antiadherentes para otras aplicaciones tales como el manejo de polvo.

Dispositivos de filtración

- 10 Otros artículos según la presente invención también incluyen fibras, telas, filtros, conjuntos de filtro, dispositivos de filtración y cámaras de filtros especialmente muy adecuados para aplicaciones de filtración industrial en las que los materiales se someten a entornos químicos agresivos.

Ejemplos

Preparación de copolímeros según la invención (polifenilsulfonacetona o PFSC)

- Procedimiento para obtener PFSC usando 4,4'-difluorobenzofenona

- 15 Una caldera de resina de un litro equipada con un agitador elevado, entrada de nitrógeno, condensador de reflujo con una trampa de destilación Dean Stark, se cargó con 76,3 g de 4,4'-bifenol, 89,2 g de diclorodifenilsulfona, 22,6 g de 4,4'-difluorobenzofenona, 58,3 g de carbonato de potasio anhidro, y 375 g de difenilsulfona. Se desalojó la mezcla de reacción y se rellenó con nitrógeno seco tres veces. Se elevó la temperatura hasta 275°C durante 2 - 2,5 horas. Se dejó que la reacción transcurriera con agitación y bajo un flujo positivo de nitrógeno hasta que se logró el peso molecular deseado. Se recogió el agua en la trampa de destilación Dean Stark durante la polimerización. 20 Entonces se añadieron 2,5 g de diclorodifenilsulfona y se dejó que la reacción transcurriera durante otra hora. Se vertió la mezcla de reacción caliente en una cuba de acero inoxidable y se dejó enfriar y solidificar. Se molió la mezcla de reacción en una trituradora hasta obtener un polvo de flujo libre. Entonces se sometió el polvo a seis lavados con acetona durante 1 hora seguido cada uno por seis lavados con agua acidificada. Finalmente, se lavó el polvo dos veces con agua desionizada seguido por un lavado con metanol, y se secó en un horno a vacío.

- Procedimiento para obtener PFSC usando 4,4'-diclorobenzofenona

- 30 Una caldera de resina de un litro equipada con un agitador elevado, entrada de nitrógeno, condensador de reflujo con una trampa de destilación Dean Stark, se cargó con 76,3 g de 4,4'-bifenol, 89,2 g de diclorodifenilsulfona, 22,6 g de 4,4'-diclorobenzofenona, 58,3 g de carbonato de potasio anhidro, y 375 g de difenilsulfona. Se desalojó la mezcla de reacción y se rellenó con nitrógeno seco tres veces. Se elevó la temperatura hasta 275°C durante 2 - 2,5 horas. Se dejó que la reacción transcurriera con agitación y bajo un flujo positivo de nitrógeno hasta que se logró el peso molecular deseado. Se recogió agua en la trampa de destilación Dean Stark durante la polimerización. Entonces se añadieron 2,5 g de diclorodifenilsulfona y se dejó que la reacción transcurriera durante otra hora. Se vertió la mezcla de reacción caliente en una cuba de acero inoxidable y se dejó enfriar y solidificar. Se molió la mezcla de reacción 35 en una trituradora hasta obtener un polvo de flujo libre. Entonces se sometió el polvo a seis lavados con acetona durante 1 hora seguido cada uno por seis lavados con agua acidificada. Finalmente, se lavó el polvo dos veces con agua desionizada seguido por un lavado con metanol, y se secó en un horno a vacío.

- Procedimiento para obtener PFSC usando 4,4'-dihidroxibenzofenona

- 40 Una caldera de resina de un litro equipada con un agitador elevado, entrada de nitrógeno, condensador de reflujo con una trampa de destilación Dean Stark, se cargó con 55,86 g de 4,4'-bifenol, 116,01 g de diclorodifenilsulfona, 21,42 g de 4,4'-dihidroxibenzofenona, 60,77 g de carbonato de potasio anhidro, y 373 g de difenilsulfona. Se desalojó la mezcla de reacción y se rellenó con nitrógeno seco tres veces. Se elevó la temperatura hasta 275°C durante 2 - 2,5 horas. Se dejó que la reacción transcurriera con agitación y bajo un flujo positivo de nitrógeno hasta que se logró el peso molecular deseado. Se recogió agua en la trampa de destilación Dean Stark durante la polimerización. Entonces se añadieron 2,41 g de diclorodifenilsulfona y se dejó que la reacción transcurriera durante 45 otra hora. Se vertió la mezcla de reacción caliente en una cuba de acero inoxidable y se dejó enfriar y solidificar. Se molió la mezcla de reacción en una trituradora hasta obtener un polvo de flujo libre. Entonces se sometió el polvo a seis lavados con acetona durante 1 hora seguido cada uno por seis lavados con agua acidificada. Finalmente, se lavó el polvo dos veces con agua desionizada seguido por un lavado con metanol, y se secó en un horno a vacío.

- 50 *- Preparación de tres combinaciones de PPSU-PEEK*

Se prepararon tres combinaciones de PPSU-PEEK (RADEL R[®]- 5100 NT, - KETASPIRE[®] 880, ambas comercializadas por SOLVAY ADVANCED POLYMERS, L.L.C.) que contenían un 10, 20 y 25% de PEEK en una prensa extrusora de doble husillo. A partir de estas combinaciones, se prepararon barras moldeadas por inyección para las pruebas de ESCR usando el método descrito a continuación.

Propiedades físicas

5 Se sometieron a prueba los polímeros preparados y las combinaciones. Su resistencia a la tracción, su alargamiento por tracción y su módulo de tracción (medidos todos ellos según la norma ASTM D638-03 o 08), su resistencia al impacto Izod con entalla (medida según la norma ASTM D256-06ae1), su Tg y Tm (medidas mediante DSC) se compararon con los de PPSU Radel R[®] disponibles comercialmente. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: Propiedades físicas del polímero

Propiedades	Unidades	Método de prueba	Radel R [®]	PPSK (75/25) ¹	PPSK (85/15) ¹	PPSK (65/35) ¹	Radel R [®] / combinación de PEEK (75/25)
Resistencia a la tracción	psi	D638-03	11.000	10.600	10.400	10.200	9.200
Alargamiento por tracción	%	D638-03	7,6	7,5	8,1	7,7	7,3
Módulo de tracción	ksi	D638-03	346	333	332	329	354
Resistencia al impacto Izod con entalla	ft-lb/in	D256-06ae1	11,7	11,5	12,0	13,1	2,13
Temperatura de transición vítrea	°C	DSC	220	210	215	205	156, 215
Tm	°C	DSC	/	352	319	353	339

¹ Las propiedades de tracción de PPSK (75/25, 85/15 y 65/35) se midieron usando la norma ASTM D638-08.

10 Los resultados de la tabla 1 muestran excelentes propiedades físicas de PPSK según la invención (3 ejemplos de PPSK), en particular en lo que se refiere a las propiedades de resistencia a la tracción e impacto. Muestran propiedades globales comparables a las de la PPSU Radel R[®] pura, mientras que presentan propiedades mejoradas cuando se comparan con las de la combinación Radel R[®]/PEEK (75/25). En particular, la propiedad de resistencia al impacto Izod con entalla de PPSK (composición 75/25) es mucho mejor que las propiedades correspondientes de la combinación (combinación = 2,13 ft-lbs/in frente a PPSK = 11,5 ft-lb/in). Otro beneficio del polímero según la

15 invención es puramente estético: los copolímeros de PPSK son translúcidos, en comparación con las combinaciones opacas (sin separación de fases).

20 Además, los polímeros de PPSK también muestran un mejor flujo de fusión a una MFR dada en comparación con PPSU Radel R[®] (mejora de aproximadamente el 20%). Esto puede ser significativo si fuera a diseñarse un molde de geometría compleja, debido a las mejores características de flujo de fusión de PPSK. Las partes de pared delgada pueden fabricarse de manera más fácil en comparación con Radel R[®] pura.

Ensayo de ESCR

25 Se sometió a prueba la resistencia a la rotura por tensión ambiental de las muestras según la norma ISO 22088. Se sometió a prueba la PPSU Radel R[®] como control. Las muestras se unieron a una barreta de prueba parabólica que aplica una tensión variable en la muestra de prueba en función del radio de curvatura instantáneo de la barra de prueba. La tensión correspondiente para un material tal como PPSU con un módulo de 340 ksi oscila entre aproximadamente 1000 psi (al final de la barra con la curvatura más pequeña) y aproximadamente 5000 psi (al final de la barra con la curvatura más grande). Las superficies de las muestras se expusieron a diferentes reactivos.

Resultados

Cuando se usaron metiletilcetona y ciclohexanona, PPSU RADEL® R no muestra resistencia para estos dos disolventes. Tras la exposición a metiletilcetona durante 30 s, PPSU se agrietó inmediatamente y se rompió en varios trozos. Las muestras de PPSK muestran mayor resistencia a estos disolventes así como mejor resistencia (en comparación con PPSU RADEL® R) cuando se usan etilenglicol monoetil éter y monoetil éter de dietilenglicol.

- 5 Tras la exposición a tetrahidrofurano durante 30 s, toda la muestra de PPSU RADEL® R mostró agrietamientos, mientras que las muestras de PPSK solamente mostraron agrietamientos por encima de aproximadamente 4000 psi.

Se sumergieron muestras adicionales en 2-etoxietanol durante 30 minutos. Tras 20 min., toda la muestra de PPSU RADEL® R mostró agrietamientos, mientras que las muestras de PPSK mostraron agrietamientos solamente por encima de aproximadamente 4000 psi.

- 10 Las superficies de las tres muestras de combinaciones de PPSU RADEL® R-PEEK se expusieron a metiletilcetona durante 30 s. Se agrietaron en estas condiciones. Se expusieron (superficie) muestras adicionales a tetrahidrofurano durante 30 s. Mostraron agrietamiento en toda la muestra lo que significa que la tensión crítica fue inferior a 1000 psi. Se sumergieron muestras adicionales en 2-etoxietanol durante 5 minutos. Todas las combinaciones mostraron agrietamiento superior a aproximadamente 3000 psi. La resistencia química de las combinaciones fue comparable a la de Radel® R pura.
- 15

La figura 1 es un gráfico de la respuesta de ESCR de los diferentes polímeros y combinaciones sometidos a en diversos entornos químicos, concretamente en metiletilcetona, ciclohexanona, 2-etoxietanol y en tolueno, presentados en lo que se refiere a la clasificación relativa. Una clasificación elevada corresponde a una respuesta superior. Mientras que una clasificación relativa de 1 corresponde a la observación de un alto número de agrietamientos que se propagan rápidamente a través de la muestra, una clasificación de 2 corresponde a la presencia de agrietamiento, y una clasificación de 3 corresponde a la presencia de un número menor de agrietamientos, y también a pequeños agrietamientos (que no se propagaron a través de la muestra, presentes normalmente en los bordes de las muestras).

20

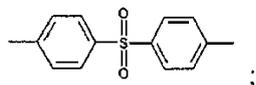
El mejor modo de obtener PPSK usando 4,4'-difluorobenzofenona

- 25 Una caldera de resina de un litro equipada con un agitador elevado, entrada de nitrógeno, condensador de reflujo con una trampa de destilación Dean Stark, se cargó con 111,7 g de 4,4'-bifenol, 131,2 g de diclorodifenilsulfona, 33,2 g de 4,4'-difluorobenzofenona, 77,6 g de carbonato de potasio anhidro, 6,6 g de carbonato de sodio anhidro y 436 g de difenilsulfona. Se desalojó la mezcla de reacción y se rellenó con nitrógeno seco tres veces. Se elevó la temperatura hasta 275°C durante 2 - 2,5 horas. Se dejó que la reacción transcurriera con agitación y bajo un flujo positivo de nitrógeno hasta que se logró el peso molecular deseado. Se recogió agua en la trampa de destilación Dean Stark durante la polimerización. Entonces se añadieron 25,7 g de diclorodifenilsulfona seguido por 51 g de LiCl anhidro y se dejó que la reacción transcurriera durante 1 hora más. Se vertió la mezcla de reacción caliente en una cuba de acero inoxidable y se dejó enfriar y solidificar. Se molió la mezcla de reacción en una trituradora hasta obtener un polvo de flujo libre. Entonces se sometió el polvo a seis lavados con acetona durante 1 hora seguido
- 30
- 35 cada uno por seis lavados con agua incluido un lavado con agua acidificada. Finalmente, se lavó el polvo dos veces con acetona, y se secó en un horno a vacío.

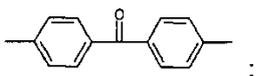
REIVINDICACIONES

1. Un polímero que comprende:

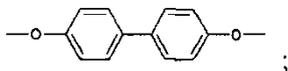
- grupos (G1) de fórmula



- grupos (G2) de fórmula



- grupos (G3) de fórmula



10 en el que la razón del número de moles de (G1) con respecto al número de moles de (G2) es mayor que 1.

2. El polímero según la reivindicación 1, que comprende unidades recurrentes (R1) que pueden obtenerse mediante la reacción entre al menos un compuesto de dihalo aromático (D1-1) que comprende al menos un grupo (G1), y al menos un compuesto de dihidroxilo aromático.

15 3. El polímero según la reivindicación 2, en el que el compuesto de dihalo aromático (D1-1) es 4,4'-dihalodifenilsulfona o 4,4'-bis[(4-clorofenil)sulfonil]-1,1'-bifenilo y en el que el compuesto de dihidroxilo aromático es 4,4'-bifenol.

4. El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende unidades recurrentes (R2) que pueden obtenerse mediante la reacción entre al menos un compuesto de dihidroxilo aromático (D1-2) que comprende al menos un grupo (G1), y al menos un compuesto de dihalo aromático.

20 5 El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende unidades recurrentes (R3) que pueden obtenerse mediante la reacción entre al menos un compuesto de dihalo aromático (D2-1), que comprende al menos un grupo (G2) y al menos un compuesto de dihidroxilo aromático.

6 El polímero según la reivindicación 5, en el que el compuesto de dihalo aromático (D2-1) es 4,4'-dihalobenzofenona y en el que el compuesto de dihidroxilo aromático es 4,4'-bifenol.

25 7 El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende unidades recurrentes (R4) que pueden obtenerse mediante la reacción entre al menos un compuesto de dihidroxilo aromático (D2-2), que comprende al menos un grupo (G2) y al menos un compuesto de dihalo aromático.

30 8 El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende unidades recurrentes (R5) que pueden obtenerse mediante la reacción entre al menos un compuesto de dihalo aromático (D3-1), que comprende al menos un grupo (G3) y al menos un compuesto de dihidroxilo aromático.

9 El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende unidades recurrentes (R6) que pueden obtenerse mediante la reacción entre al menos un compuesto de dihidroxilo aromático (D3-2), que comprende al menos un grupo (G3) y al menos un compuesto de dihalo aromático.

35 10 El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la razón del número de moles de (G1) con respecto al número de moles de (G2) es mayor que 1,25 y menor que 15.

11. Una composición que comprende el polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

12. Un proceso para sintetizar el polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las etapas de:

40 - añadir al menos un compuesto difuncional que comprende un grupo sulfona, al menos un compuesto difuncional que comprende un grupo cetona, al menos un compuesto difuncional que comprende un grupo poliarileno opcionalmente sustituido y al menos un carbonato y/o bicarbonato de metal alcalino a un medio de reacción, en el que la razón del número total de moles del compuesto difuncional que comprende un grupo sulfona con respecto al

número total de moles del compuesto difuncional que comprende un grupo cetona es mayor que 1;

- hacer reaccionar entre sí dicho compuesto difuncional que comprende un grupo sulfona, dicho compuesto difuncional que comprende un grupo cetona y dicho compuesto difuncional que comprende un grupo poliarileno opcionalmente sustituido con el fin de obtener un polímero;

- 5 - detener dicha reacción tan pronto como el polímero así obtenido alcanza el peso molecular deseado;
- recuperar el polímero una vez alcanzado el peso molecular deseado.

13. El proceso según la reivindicación 12, en el que, si al menos uno de los compuestos difuncionales es un compuesto de difluoro aromático, comprende una etapa adicional de añadir una sal (S) elegida de haluro de litio, calcio y magnesio o mezclas de los mismos.

- 10 14. Un artículo que comprende el polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o la composición según la reivindicación 11 o el polímero sintetizado según el proceso según la reivindicación 12.

15. El artículo según la reivindicación 14, que se selecciona del grupo que consiste en una tubería, un accesorio, un colector, una válvula, un instrumento médico o parte del instrumento, una bandeja o estuche médicos, un componente o panel interior de avión, utensilios de cocina, una jaula para animales de laboratorio, un equipo de laboratorio, un revestimiento, un material compuesto, una fibra, una tela, un filtro, un conjunto de filtro, un dispositivo de filtración y un cámara de filtros.

Figura 1

