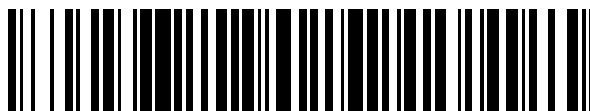


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 003**

51 Int. Cl.:  
**C08G 63/60** (2006.01) **A61L 27/48** (2006.01)  
**C08G 63/688** (2006.01)  
**C08L 67/00** (2006.01)  
**C08L 67/04** (2006.01)  
**C08L 101/00** (2006.01)  
**D01F 6/62** (2006.01)  
**A61B 17/04** (2006.01)  
**A61L 27/18** (2006.01)  
**A61L 27/50** (2006.01)  
**A61L 27/58** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07732127 .1**  
96 Fecha de presentación: **23.03.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1999180**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2008**

54 Título: **Composiciones poliméricas y dispositivos**

30 Prioridad:  
**27.03.2006 GB 0606050**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.05.2012**

73 Titular/es:  
**SMITH & NEPHEW PLC**  
**HERON HOUSE, 15 ADAM STREET**  
**LONDON WC2N 6LA, GB**

72 Inventor/es:  
**DAGGER, Anthony y**  
**MONTES, De Oca, Horacio**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 380 003 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

Composiciones poliméricas y dispositivos.

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a composiciones poliméricas y artefactos preparados a partir de las mismas. En particular, la presente invención se refiere a polímeros biorreabsorbibles que tienen una resistencia mecánica y un módulo altos, y a su uso para la fabricación de dispositivos médicos resistentes a cargas adecuados para la implantación dentro del cuerpo.

**Técnica relacionada**

10 La cirugía ortopédica implica la implantación de materiales que deben ser tanto biocompatibles como capaces de resistir altas cargas. Tradicionalmente, se han usado metales tales como titanio y aleaciones de titanio, pero estos sufren varias desventajas. En los últimos años se han desarrollado polímeros biocompatibles, biorreabsorbibles, que tienen como objetivo vencer las deficiencias de los metales en aplicaciones ortopédicas. Sin embargo, los polímeros biorreabsorbibles actuales, tales como poli(ácido glicólico) (PGA) y poli(ácido láctico) (PLA) y copolímeros de los mismos, requieren mucho procesamiento para conseguir la resistencia requerida para aplicaciones ortopédicas resistentes a cargas. Además, dichos materiales no son lo suficientemente rígidos para resistir la deformación bajo altas cargas.

**Compendio de la invención**

20 Según la presente invención, se proporciona un polímero biorreabsorbible formado a partir de al menos los siguientes monómeros: sulfonildifenol (BPS), ácido hidroxibenzoico (HBA), ácido dicarboxílico (DCA), caracterizado porque el ácido dicarboxílico comprende ácido dicarboxílico alifático o una mezcla de ácido dicarboxílico alifático y ácido dicarboxílico aromático. Las composiciones poliméricas acordes con la presente invención están formadas a partir de al menos monómeros de sulfonildifenol, ácido hidroxibenzoico y ácido dicarboxílico, por tanto las composiciones poliméricas también pueden comprender otros monómeros. Los monómeros pueden estar en su forma pura o tener grupos protectores que son retirados durante la síntesis. Las composiciones poliméricas comprenden sulfonildifenol, ácido hidroxibenzoico y ácido dicarboxílico. En una realización, el polímero puede ser un copoliéster preparado a partir de los siguientes monómeros: 4,4'-sulfonildifenol, ácido hidroxibenzoico y ácido dicarboxílico.

30 El 4,4'-sulfonildifenol es, de manera apropiada, bisfenol-S, dimetilbisfenol-S o tetrametilbisfenol-S. El bisfenol puede incluir halógenos o grupos alquilo más grandes. El componente de ácido hidroxibenzoico puede incluir ácido 1,4-hidroxibenzoico, ácido vainílico o ácido siríngico, aunque serán conocidos otros ácidos hidroxibenzoicos por los expertos en la técnica. El ácido dicarboxílico comprende ácido dicarboxílico alifático, ácido dicarboxílico aromático o una mezcla de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos alifáticos adecuados incluyen ácido sebácico, ácido subérico, ácido dodecanoico, ácido adípico, ácido diglicólico y ácido 3,6-dioxaoctanodioico. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados incluyen meta-, iso- o para- arílenos, que pueden contener adicionalmente uno o más sustituyentes tales como halógenos o radicales alquílicos inferiores. El ácido tereftálico es un ácido dicarboxílico aromático particularmente adecuado.

40 Para obtener un polímero de alta resistencia es preferible que la relación de DCA a BPS sea cercana a 1 a 1. De manera apropiada, el HBA debe representar entre 1 y 99 por ciento en moles del polímero, adecuadamente el HBA debe representar entre 25 y 85 por ciento en moles del polímero, preferiblemente el HBA debe representar entre 50 y 75 por ciento en moles del polímero, y lo más preferiblemente el HBA debe representar alrededor de 62,5 por ciento en moles del polímero.

45 Según la presente invención, se proporciona además un método de fabricación de un polímero, que comprende las etapas de mezclar sulfonildifenol, ácido hidroxibenzoico y ácido dicarboxílico en un disolvente; calentar la mezcla a aproximadamente 80°C; añadir reactivo de Vilsmeier; precipitar el polímero resultante de la disolución. En una realización, se proporciona un método para fabricar un polímero preparado a partir de los siguientes monómeros: 4,4'-sulfonildifenol, ácido hidroxibenzoico y ácido dicarboxílico. En este método los monómeros son mezclados en un disolvente que es calentado después hasta alrededor de 80°C. Después se añade el reactivo de Vilsmeier, y después el polímero se precipita de la disolución.

El polímero se puede purificar adicionalmente usando métodos conocidos por los expertos en la técnica.

50 Los disolventes adecuados incluyen mezclas de piridina/dimetilformamida. La mayoría de las relaciones de piridina a dimetilformamida surten efecto, aunque los rendimientos fueron más bajos cuando se usaron mezclas que se acercaban a los disolventes puros. Hay diversas maneras de preparar el reactivo de Vilsmeier que serán conocidas por los expertos en la técnica.

55 Los polímeros resultantes son típicamente procesables en estado fundido, con un punto de fusión menor que 200°C, preferiblemente, aproximadamente 180°C, y pueden mostrar birrefringencia bajo luz polarizada cruzada. Además,

son preferiblemente capaces de ser moldeados por inyección, y pueden ser esterilizados con rayos gamma sin pérdida de masa molar significativa.

Los polímeros pueden ser conformados en fibras que tienen típicamente una resistencia a la tracción de al menos 150 MPa y un módulo a la tracción de al menos 3 GPa, aunque son preferibles fibras con una resistencia a la tracción de al menos 250 MPa y un módulo a la tracción de al menos 12 GPa para ciertas aplicaciones de alta resistencia. Las fibras pueden ser amorfas o semicristalinas. Un polímero que comprende poli[(ácido 4-hidroxibenzoico)<sub>50</sub>(ácido vainílico)<sub>25</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>12,5</sub>(ácido dicarboxílico)<sub>12,5</sub>] es particularmente adecuado para formar fibras semicristalinas. El ácido dicarboxílico es preferiblemente ácido adípico. La resistencia y el módulo a la tracción de las fibras pueden ser mejorados adicionalmente recociendo las fibras al menos a 100°C.

Los polímeros y las fibras preparadas a partir de los mismos son biorreabsorbibles y/o biodegradables, y son por lo tanto adecuados para el uso en dispositivos médicos que se usarán en el cuerpo humano. Tales dispositivos incluyen suturas, cables, placas, varillas, tornillos, agujas, endoprótesis vasculares, revestimientos de dispositivos médicos, dispositivos para la administración de fármacos y dispositivos compuestos u otros artículos tales. Tales dispositivos se pueden preparar por moldeo por inyección. Los dispositivos moldeados por inyección pueden tener un módulo de al menos 4 GPa. En otra realización, las fibras son alojadas dentro de una matriz polimérica para crear un material compuesto reforzado con fibras. Preferiblemente, las fibras son orientadas sustancialmente en una dirección a fin de mejorar la resistencia del material compuesto. Los materiales de la matriz polimérica adecuados incluyen poli(ε-caprolactona) u otros polímeros conocidos por los expertos en la técnica.

En una realización, el polímero es un vidrio amorfo. Tales vidrios se pueden conformar en un artículo que tiene propiedades de memoria de forma, es decir, conformarse inicialmente en un artículo que tiene una primera forma y posteriormente deformarse plásticamente a un artículo que tiene una segunda forma y enfriarse hasta una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero, en donde la primera forma puede ser recuperada calentando el artículo que tiene la segunda forma por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero. Las composiciones poliméricas adecuadas para conformar en artículos con memoria de forma incluyen poli[(ácido 4-hidroxibenzoico)<sub>50</sub>(ácido tereftálico)<sub>12,5</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>25</sub>(ácido dodecanoico)<sub>12,5</sub>].

Según una realización de la presente invención, el copoliéster comprende poli[ácido 4-hidroxibenzoico)<sub>50</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>12,5</sub>(ácido adípico)<sub>12,5</sub>(ácido vainílico)<sub>25</sub>].

Según una realización de la presente invención, el copoliéster comprende poli[ácido 4-hidroxibenzoico)<sub>50</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>25</sub>(ácido tereftálico)<sub>12,5</sub>(ácido subérico)<sub>12,5</sub>].

Otra realización de la invención comprende poli[ácido 4-hidroxibenzoico)<sub>60</sub>(ácido vainílico)<sub>15</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>12,5</sub>(ácido sebácico)<sub>12,5</sub>].

Otra realización comprende poli[ácido 4-hidroxibenzoico)<sub>47</sub>(ácido vainílico)<sub>23</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>15</sub>(ácido sebácico)<sub>15</sub>].

Se harán evidentes más áreas de aplicabilidad de la presente invención a partir de la descripción detallada proporcionada de aquí en adelante. Se debe entender que la descripción detallada y los ejemplos específicos, aunque indican realizaciones preferidas de la invención, están destinados sólo a fines de ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención.

### Breve descripción de los dibujos

Los dibujos acompañantes, que se incorporan a y forman parte de la memoria descriptiva, ilustran realizaciones de la presente invención y, junto con la descripción escrita, sirven para explicar los principios, características y rasgos de la invención. En los dibujos:

La Figura 1 muestra una representación diagramática del polímero.

La Figura 2 muestra una representación de la unidad estructural repetitiva del polímero.

La Figura 3 muestra el efecto del ácido alifático sobre el módulo elástico de poli[ácido 4-hidroxibenzoico)<sub>50</sub>(ácido vainílico)<sub>25</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>12,5</sub>(ácido dicarboxílico)<sub>12,5</sub>]. Número de carbonos del ácido alifático: 6, ácido adípico, 8, ácido subérico, 9, ácido azélico.

La Figura 4 muestra la degradación de poli[ácido 4-hidroxibenzoico)<sub>50</sub>(ácido vainílico)<sub>25</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>12,5</sub>(ácido sebácico)<sub>12,5</sub> a 80°C en un fluido corporal simulado (suero salino tamponado con fosfato a pH 7).

La Figura 5 muestra un ejemplo de un material compuesto reforzado con fibras preparado usando fibras del polímero de la presente invención.

### Descripción detallada de las realizaciones

La siguiente descripción de la(s) realizacion(es) preferida(s) es de naturaleza meramente ejemplar, y no pretende de

ninguna manera limitar la invención, su aplicación o sus usos.

La Figura 1 muestra una representación diagramática del polímero, en la que BPS es un bisfenol enlazado a sulfonilo, DCA es un ácido dicarboxílico aromático o alifático o una mezcla de ambos, y HBA es un ácido hidroxílico aromático o una mezcla de tales especies, p.ej., ácido 1,4-hidroxibenzoico y ácido vainílico. Las unidades de HBA pueden aparecer en bloques desde potencialmente cero hasta grandes números de unidades repetitivas.

La Figura 2 muestra una representación de la unidad estructural repetitiva del polímero, en la que Y es un sustituyente inerte sobre el núcleo de fenileno, por ejemplo Y es un grupo metilo y  $m = 1$ ;  $R_1$  es ácido hidroxibenzoico sustituido en para;  $R_2$  es una mezcla equimolar de un ácido dicarboxílico alifático (p.ej. ácido sebácico) y un ácido dicarboxílico aromático (p.ej. ácido tereftálico).

La Figura 3 muestra que el aumento en el número de carbonos en el grupo alifático da como resultado un módulo a la tracción más bajo del polímero resultante.

La Figura 4 muestra un ejemplo de degradación del polímero en un entorno acuoso. Un polímero que comprende poli[ácido 4-hidroxibenzoico]<sub>50</sub>(ácido vainílico)<sub>25</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>12,5</sub>(ácido sebácico)<sub>12,5</sub> pierde más que 50% del peso molecular a lo largo de un periodo de 15 días cuando se pone en un fluido corporal simulado (suero salino tamponado con fosfato a pH 7) a 80°C.

La Figura 5 muestra un ejemplo de un material compuesto **10** reforzado con fibras. Las fibras **30** poliméricas están alojadas en la matriz **20** polimérica de tal modo que las fibras del polímero están orientadas sustancialmente en una dirección.

#### **Ejemplo 1**

Se disolvieron 2,0211 g de ácido 4-hidroxibenzoico, 1,2292 g de ácido vainílico, 1,0170 g de (4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol)) y 0,7436 g de ácido sebácico en 18,75 ml de un disolvente mixto de piridina y dimetilformamida en una relación 2:1. Se preparó un reactivo de Vilsmeier a partir de 7,62 g de cloruro de tosilo disuelto en 9,5 ml de piridina, a lo cual se le añadieron 4,5 ml de dimetilformamida. El reactivo de Vilsmeier se añadió a los reactivos a lo largo de un periodo de 15 minutos a 90°C. Después, la reacción fue precipitada en un exceso de metanol y se separó por filtración. El polímero se disolvió y reprecipitó repetidamente antes de ser secado a vacío. El análisis por cromatografía de permeación sobre gel frente a patrones de poliestireno llevado a cabo sobre una disolución en cloroformo del polímero mostró que tenía un  $M_w$  de 31345 g mol<sup>-1</sup>, un  $M_n$  de 8034 g mol<sup>-1</sup> y una polidispersidad de 3,90.

#### **Ejemplo 2**

Se disolvieron 10,22 g de (4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol)), 3,06 g de ácido tereftálico, 3,22 g de ácido subérico y 10,12 g de ácido 4-hidroxibenzoico en 100 ml de un disolvente mixto de piridina y dimetilformamida en una relación 2:1. Se preparó un reactivo de Vilsmeier a partir de 38,65 g de cloruro de tosilo disuelto en 50 ml de piridina, a lo cual se le añadieron 22,8 ml de dimetilformamida. El reactivo de Vilsmeier se añadió a los reactivos a lo largo de un periodo de 25 minutos a 80°C. Después, la reacción fue precipitada en un exceso de metanol y se separó por filtración. El polímero se disolvió y reprecipitó repetidamente antes de ser secado a vacío. Se obtuvieron 23,0 g de polímero pulverulento blanco. El análisis por cromatografía de permeación sobre gel frente a patrones de poliestireno llevado a cabo sobre una disolución en cloroformo del polímero mostró que tenía un  $M_w$  de 40505 g mol<sup>-1</sup>, un  $M_n$  de 10012 g mol<sup>-1</sup> y una polidispersidad de 4,05.

#### **Ejemplo 3**

Se disolvieron 10,21 g de (4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol)), 3,08 g de ácido tereftálico, 3,16 g de ácido subérico y 10,43 g de ácido 4-hidroxibenzoico en 100 ml de un disolvente mixto de piridina y dimetilformamida en una relación 2:1. Se preparó un reactivo de Vilsmeier a partir de 38,65 g de cloruro de tosilo disuelto en 50 ml de piridina, a lo cual se le añadieron 21,6 ml de dimetilformamida. El reactivo de Vilsmeier se añadió a los reactivos a lo largo de un periodo de 25 minutos a 80°C. Después, la reacción fue precipitada en un exceso de metanol y se separó por filtración. El polímero se disolvió y reprecipitó repetidamente antes de ser secado a vacío. Se obtuvieron 22,4 g de polímero pulverulento blanco. El análisis por cromatografía de permeación sobre gel frente a patrones de poliestireno llevado a cabo sobre una disolución en cloroformo del polímero mostró que tenía un  $M_w$  de 33995 g mol<sup>-1</sup>, un  $M_n$  de 6808 g mol<sup>-1</sup> y una polidispersidad de 5,02.

#### **Ejemplo 4**

Se prepararon fibras de polímero usando un extrusor de pistón pequeño. El polvo del polímero se calentó a 195-230°C en un cañón calentado y después se presionó hidráulicamente a través de una boquilla de 0,5 mm de diámetro que tenía unafilamiento de 60°. La fibra generada fue extraída tirando mientras se enfriaba y recogida sobre un tambor rotatorio de 12 cm de diámetro que giraba a 10 a 90 rpm. Las fibras son útiles como refuerzo en un material compuesto lleno de fibras biodegradable o como un cable.

**Ejemplo 5**

5 Se recoció poli[ácido 4-hidroxibenzoico]<sub>50</sub>(ácido vainílico)<sub>25</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>12,5</sub>(ácido adípico)<sub>12,5</sub> en un extrusor de pistón a 280°C durante 30 minutos a fin de obtener un fundido nemático bien definido. Se prepararon fibras semicristalinas altamente orientadas por extrusión por pistón usando una boquilla de 4 mm de diámetro a 280°C, el filamento extruido fue estirado desde el fundido extruido a 20 m/min y se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvieron fibras semicristalinas orientadas con un módulo y una resistencia de 21 GPa y 232 MPa respectivamente.

**Ejemplo 6**

10 Se moldeó por inyección poli[ácido 4-hidroxibenzoico]<sub>50</sub>(ácido vainílico)<sub>25</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>12,5</sub>(ácido dicarboxílico)<sub>12,5</sub> con diferentes ácidos alifáticos en especímenes con forma de pesa a 240°C y 84 MPa (840 bar). La Figura 3 muestra el efecto del ácido alifático sobre el módulo elástico de barras moldeadas por inyección.

**Ejemplo 7**

15 Se prepararon fibras con memoria de forma de poli[ácido 4-hidroxibenzoico]<sub>50</sub>(ácido tereftálico)<sub>12,5</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>25</sub>(ácido dodecanoico)<sub>12,5</sub> calentando el polímero hasta 240°C a fin de obtener un líquido isotrópico. El polímero se extruyó posteriormente por extrusión por pistón a 240°C enfriando las fibras en aire a temperatura ambiente. Las fibras que tenían una primera forma fueron estiradas en zona posteriormente a 150°C a fin de preparar especímenes orientados (segunda forma). Las fibras orientadas fueron relajadas posteriormente a 150°C, volviendo a la forma no orientada inicial.

**Ejemplo 8**

20 Se moldeó por inyección poli[ácido 4-hidroxibenzoico]<sub>50</sub>(ácido vainílico)<sub>25</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>12,5</sub>(ácido sebáico)<sub>12,5</sub> en barras rectangulares. Se sumergieron muestras que medían 2 x 8 x 5 mm (masa aprox. 0,12 g) en 5 ml de un fluido corporal simulado (suero salino tamponado con fosfato a pH 7). El tampón y las muestras estuvieron contenidos en un vial de vidrio sellado. Los viales se pusieron en una estufa de convección a 80°C durante hasta 15 días. Se retiró una muestra en los siguientes puntos de tiempo: 3, 6, 9, 12 y 15 días. Los tampones fueron reemplazados en los viales restantes para mantener el pH. La muestra se secó a vacío durante 24 horas a 60°C para su secado, y la distribución de peso molecular medio ponderal fue medida por cromatografía de permeación sobre gel en relación a poliestireno. La Figura 4 muestra el perfil de degradación a lo largo del periodo de 15 días.

**Ejemplo 9**

30 Se alojaron fibras orientadas semicristalinas de poli[ácido 4-hidroxibenzoico]<sub>50</sub>(ácido vainílico)<sub>25</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>12,5</sub>(ácido adípico)<sub>12,5</sub> en una matriz de poli(ε-caprolactona) y se compactaron a 80°C y a alta presión con el fin de preparar un material compuesto reforzado con fibras unidireccionales.

## REIVINDICACIONES

1. Un polímero biorreabsorbible formado a partir de al menos los siguientes monómeros: sulfonildifenol, ácido hidroxibenzoico, ácido dicarboxílico, caracterizado porque el ácido dicarboxílico comprende ácido dicarboxílico alifático o una mezcla de ácido dicarboxílico alifático y ácido dicarboxílico aromático.
- 5 2. Un polímero según la reivindicación 1, en el que el ácido dicarboxílico se selecciona de ácido sebácico, ácido subérico, ácido dodecanoico, ácido adípico, ácido diglicólico y ácido 3,6-dioxaoctanodioico.
3. Un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, que es biorreabsorbible, biodegradable o biorreabsorbible y biodegradable.
- 10 4. Un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el sulfonildifenol comprende bisfenol-S, dimetilbisfenol-S o tetrametilbisfenol-S.
5. Un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el ácido hidroxibenzoico comprende ácido 1,4-hidroxibenzoico, ácido vainílico o ácido siríngico.
6. Un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la relación de ácido dicarboxílico a sulfonildifenol es sustancialmente 1:1.
- 15 7. Un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el ácido hidroxibenzoico comprende entre 50 y 75 por ciento en moles del polímero.
8. Un polímero que comprende:  
 poli[(ácido 4-hidroxibenzoico)<sub>50</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>12,5</sub>(ácido adípico)<sub>12,5</sub>(ácido vainílico)<sub>25</sub>];  
 poli[(ácido 4-hidroxibenzoico)<sub>60</sub>(ácido vainílico)<sub>15</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>12,5</sub>(ácido sebácico)<sub>12,5</sub>];  
 20 poli[(ácido 4-hidroxibenzoico)<sub>47</sub>(ácido vainílico)<sub>23</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>15</sub>(ácido sebácico)<sub>15</sub>] o  
 poli[(ácido 4-hidroxibenzoico)<sub>50</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>25</sub>(ácido tereftálico)<sub>12,5</sub>(ácido subérico)<sub>12,5</sub>].
9. Una fibra polimérica que comprende un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que ha sido procesado en una fibra.
10. Una fibra polimérica según la reivindicación 9, que es semicristalina.
- 25 11. Una fibra polimérica según la reivindicación 10, que comprende poli[(ácido 4-hidroxibenzoico)<sub>50</sub>(ácido vainílico)<sub>25</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>12,5</sub>(ácido dicarboxílico)<sub>12,5</sub>].
12. Una fibra polimérica según la reivindicación 11, en la que el ácido dicarboxílico es ácido adípico.
13. Un dispositivo de material compuesto, que comprende una fibra polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 y una matriz polimérica.
- 30 14. Un dispositivo de material compuesto según la reivindicación 13, en el que la matriz polimérica es poli(ε-caprolactona).
15. Un polímero según la reivindicación 1, que es un vidrio amorfo.
16. Un polímero según la reivindicación 15, formado inicialmente en un artículo que tiene una primera forma y posteriormente deformado plásticamente a un artículo que tiene una segunda forma y enfriado a una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero, en donde la primera forma puede ser recuperada calentando el artículo que tiene la segunda forma por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero.
- 35 17. Un polímero según la reivindicación 16, que comprende poli[(ácido 4-hidroxibenzoico)<sub>50</sub>(ácido tereftálico)<sub>12,5</sub>(4,4'-sulfonilbis(2-metilfenol))<sub>25</sub>(ácido dodecanoico)<sub>12,5</sub>].
- 40 18. Un dispositivo para reparación ortopédica, que comprende un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
19. Un método de fabricación de un polímero, que comprende las etapas de mezclar sulfonildifenol, ácido hidroxibenzoico y ácido dicarboxílico en un disolvente; calentar la mezcla a aproximadamente 80°C; añadir reactivo de Vilsmeier; precipitar el polímero resultante de la disolución.

Figura 1.

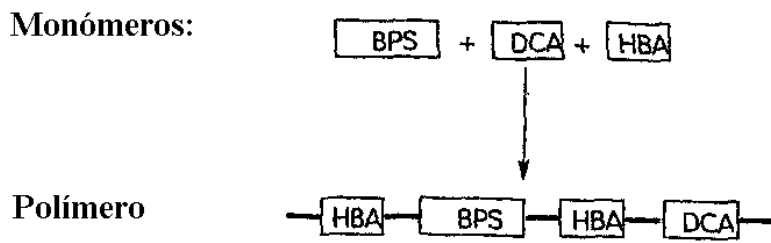


Figura 2.

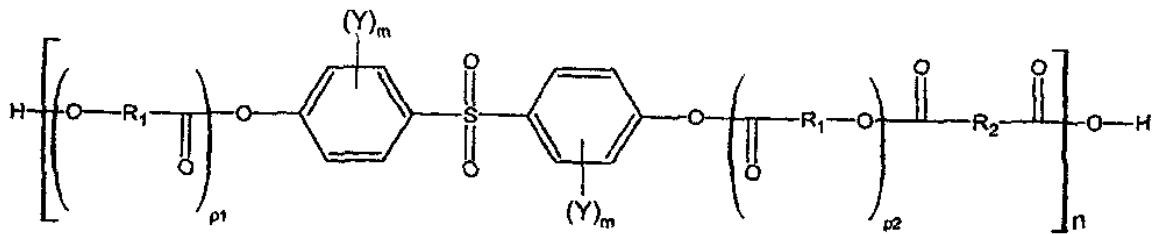


Figura 3.

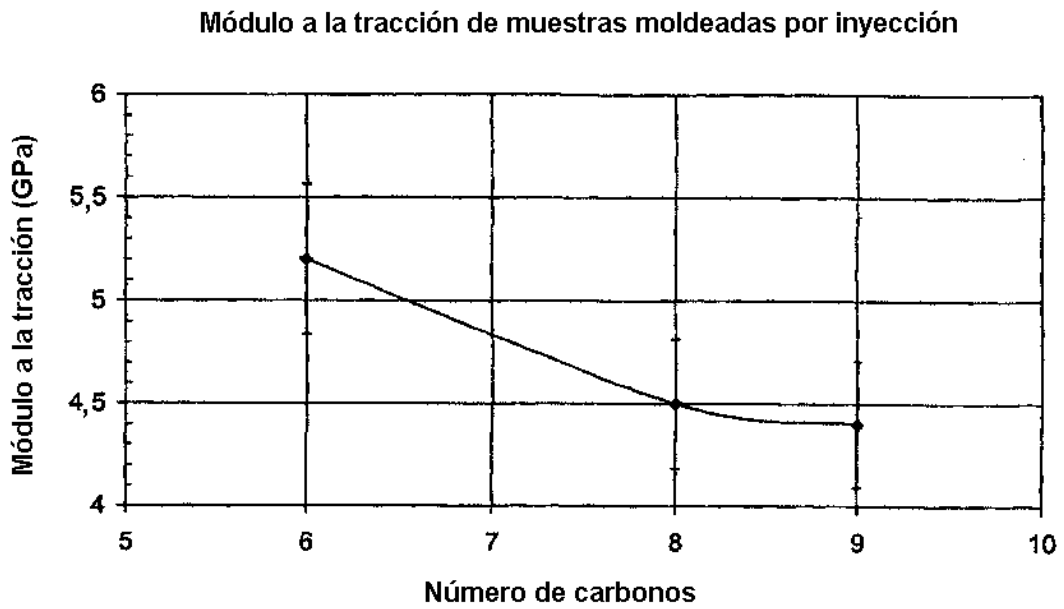


Figura 4.

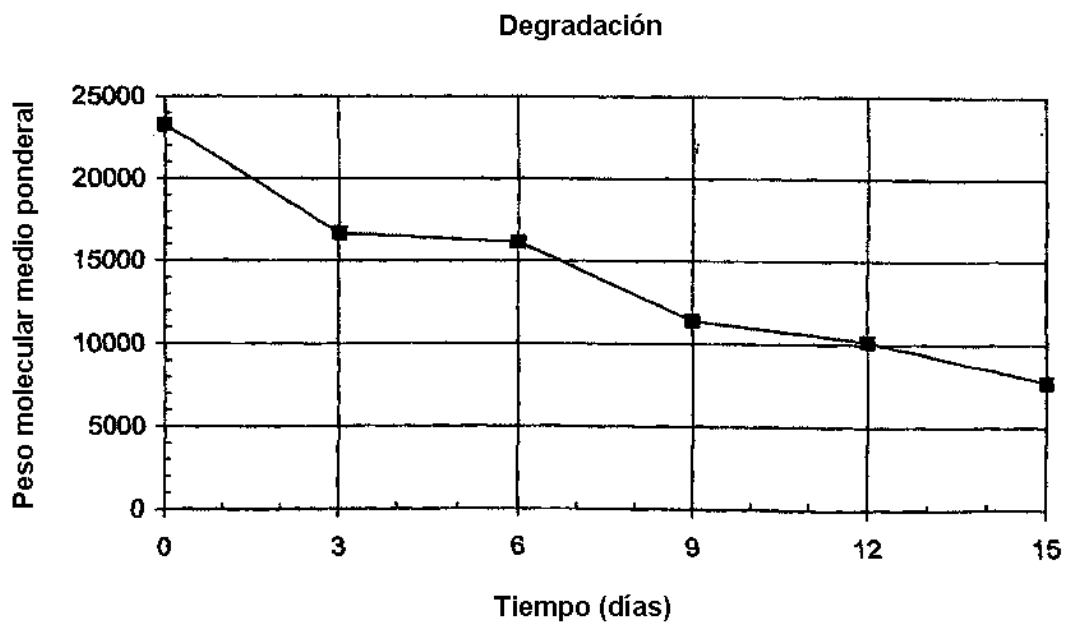




Figura 5.

