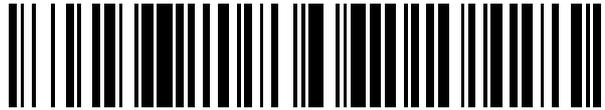


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 969**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2012 E 12783796 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2773684**

54 Título: **Composición de poli(aril éter sulfona) y procedimiento de preparación**

30 Prioridad:

**31.10.2011 US 201113285043**

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

**03.06.2016**

73 Titular/es:

**SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)  
Plasticslaan 1  
4612 PX Bergen op Zoom, NL**

72 Inventor/es:

**HEATH, WILLIAM HOY;  
ODLE, ROY RAY;  
GUGGENHEIM, THOMAS LINK;  
ORDONEZ, JUAN JUSTINO RODRIGUEZ y  
PENA, JOSE ROMAN GALDAMEZ**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 572 969 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

Composición de poli(aril éter sulfona) y procedimiento de preparación.

5 **Antecedentes de la invención**

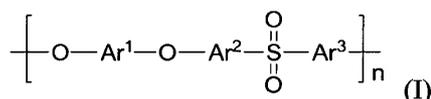
La presente invención se refiere a una poli(aril éter sulfona) y a un procedimiento de síntesis de la poli(aril éter sulfona).

10 Las poli(aril éter sulfonas) son típicamente polímeros moldeables por inyección amorfos lineales que presentan varias características deseables, tales como una excelente resistencia a elevadas temperaturas, buenas propiedades eléctricas y robustez. Debido a sus excelentes propiedades, las poli(aril éter sulfonas) pueden utilizarse para fabricar una diversidad de artículos útiles, tales como artículos moldeados, películas, láminas y fibras. La síntesis de las poli(aril éter sulfonas) puede resultar difícil, particularmente al intentar controlar el peso molecular. El control del peso molecular habitualmente se ha conseguido mediante la utilización rigurosa de cantidades estequiométricas, aunque variaciones muy pequeñas de las cantidades relativas de los monómeros pueden resultar en diferencias significativas de peso molecular. Esto dificulta mantener la consistencia durante la síntesis en el contexto de la fabricación. Además, el polímero que resulta del control estequiométrico puede presentar un contenido de halógenos inferior al deseable, resultando principalmente del monómero dihalodiaril-sulfona. Además, las poli(aril éter sulfonas) ordinarias conocidas pueden contener grupos metoxi y se preparan con materiales reactivos que contienen haluros de alquilo, tales como materiales de cloruro de metilo, los cuales pueden plantear cuestiones legales y de seguridad.

25 Por los motivos anteriormente mencionados, existe una necesidad de desarrollar métodos sintéticos más robustos mejorados que no utilicen materiales reactivos que contengan haluros de alquilo, tales como materiales de cloruro de metilo y de producir poli(aril éter sulfonas) que sean estructuralmente diferentes de las poli(aril éter sulfonas) preparadas utilizando materiales que contienen haluro de alquilo. Además, existe una necesidad de desarrollar una poli(aril éter sulfona) que pueda prepararse sin la utilización rigurosa de cantidades estequiométricas de los monómeros necesarios para preparar la poli(aril éter sulfona). Además, existe una necesidad de desarrollar una poli(aril éter sulfona) que presente una contenido bajo de halógenos.

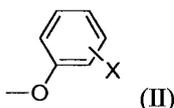
**Breve descripción de la invención**

35 La necesidad mencionada anteriormente se satisface, por lo menos en parte, con una poli(aril éter sulfona) que comprende unidades de fórmula (I):



40 en la que Ar<sup>1</sup> es un grupo aromático C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> divalente, Ar<sup>2</sup> es un grupo aromático C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> divalente, Ar<sup>3</sup> es un grupo aromático C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> divalente y n es superior a 1,

y un grupo terminal de fórmula (II) derivado de un fenóxido monofuncional:



45 en la que X es un átomo de hidrógeno o un sustituyente orgánico que presenta entre 1 y 20 átomos de carbono; además, en el que la poli(aril éter sulfona) presenta un contenido de grupos hidroxilos superior o igual a 0 e inferior a 50 partes por millón (ppm), basado en el peso de poli(aril éter sulfona), una temperatura de transición vítrea de entre 180°C y 290°C, un peso molecular medio en peso de entre 20000 y 100000, y un contenido de halógenos superior a 0 e inferior a 3000 ppm basado en el peso de poli(aril éter sulfona). La poli(aril éter sulfona) puede presentar un factor de estabilidad térmica superior o igual a 90%. La poli(aril éter sulfona) puede presentar un índice de amarilleamiento (IA) inferior a 120 tras exponer un artículo fabricado a partir de poli(aril éter sulfona) a una temperatura de 200°C en aire ambiente durante 28 días. La poli(aril éter sulfona) se encuentra libre de grupos metoxi.

55 Se da a conocer además en la presente memoria un procedimiento de preparación de poli(aril éter sulfona) que comprende hacer reaccionar un compuesto aromático bis-hidroxi con una mezcla acuosa de un hidróxido de metal alcalino para formar una sal bis del compuesto bishidroxi aromático, secar la sal bis del compuesto bishidroxi aromático para formar una sal bis seca del compuestos bishidroxi aromático, hacer reaccionar la sal bis seca del

compuesto bishidroxí aromático con una dihalodiaril-sulfona en presencia de un solvente orgánico, un carbonato de metal alcalino y un catalizador de transferencia de fases para formar la poli(aril éter sulfona), en el que se añade el fenóxido monofuncional durante el procedimiento en una cantidad suficiente para resultar en una poli(aril éter sulfona) con un contenido de halógenos inferior a 3000 ppm basado en el peso de poli(aril éter sulfona).

5

### Breve descripción de las figuras

Las figuras 1 y 2 representan gráficamente los datos presentados en los Ejemplos.

### Descripción detallada de la invención

Se ha descubierto que un fenóxido monofuncional es un agente terminador altamente eficaz en la síntesis de poli(aril éter sulfona). El fenóxido monofuncional presenta suficiente reactividad para resultar en una incorporación de aproximadamente 90% a 100% en la poli(aril éter sulfona), basado en los moles totales de fenóxido monofuncional presente. Además, se detectan pocos o ningún producto secundario que comprenda el fenóxido monofuncional. Adicionalmente, la utilización del fenóxido monofuncional reduce el contenido de halógenos de la poli(aril éter sulfona). La utilización del fenóxido monofuncional alivia la necesidad de un estricto control estequiométrico de la sal bis del compuesto bishidroxí aromático y la dihalodiaril-sulfona. Además, ventajosamente, las poli(aril éter sulfonas) no contienen grupos metoxi y no se preparan con materiales reactivos que contienen haluro de alquilo, tales como cloruro de metilo.

20

En algunas formas de realización, la poli(aril éter sulfona) consiste esencialmente en unidades de fórmula (I) y grupos terminales de fórmula (II). La expresión "consiste esencialmente en", tal como se utiliza en el presente contexto, describe un polímero que presenta menos de 10 por ciento en peso, o más específicamente, menos de 5 por ciento en peso, o todavía más específicamente, menos de 3 por ciento en peso, basado en el peso total del polímero, de unidades y grupos terminales diferentes de los indicados con las fórmulas (I) y (II). En algunas formas de realización, la poli(aril éter sulfona) consiste en unidades de fórmula (I) y grupos terminales de fórmula (II).

25

En la presente memoria y en las reivindicaciones, posteriormente, se hace referencia a varios términos que se define que presentan los significados siguientes. Las formas singulares "un", "una" y "el" o "la" incluyen los referentes plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. El término "opcional", u "opcionalmente", se refiere a que el suceso o circunstancia indicado a continuación puede producirse o no producirse, y que la descripción incluye casos en los que se produce el suceso y casos en los que no se produce.

30

El término "alquilo" tal como se utiliza en las diversas formas de realización de la presente invención pretende referirse a radicales de alquilo lineal, alquilo ramificado, aralquilo, cicloalquilo, bicicloalquilo, tricicloalquilo y policicloalquilo que contienen átomos de carbono y de hidrógeno, y que opcionalmente contienen átomos además de los de carbono e hidrógeno, por ejemplo átomos seleccionados de entre los grupos 15, 16 y 17 de la tabla periódica. El término "alquilo" comprende además la parte alquilo de los grupos alcóxido. En diversas formas de realización, los radicales alquilo normales y ramificados son los que contienen entre 1 y aproximadamente 32 átomos de carbono, e incluyen, a título de ejemplos ilustrativos no limitativos, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> sustituido opcionalmente con uno o más grupos seleccionados de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>, cicloalquilo o arilo C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>, y cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub> sustituido opcionalmente con uno o más grupos seleccionados de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>. 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. Entre algunos ejemplos ilustrativos no limitativos de radicales cicloalquilo y bicicloalquilo se incluyen ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, cicloheptilo, bicicloheptilo y adamantilo. En diversas formas de realización los radicales aralquilo son los que contienen entre 7 y aproximadamente 14 átomos de carbono; entre ellos se incluyen, aunque sin limitación, bencilo, fenilbutilo, fenilpropilo y feniletilo. En diversas formas de realización, los radicales arilo utilizados en las diversas formas de realización de la presente invención son los radicales arilo o heteroarilo sustituidos o no sustituidos que contienen entre 6 y 18 átomos de carbono anular. Entre algunos ejemplos ilustrativos no limitativos de dichos radicales arilo se incluyen arilo C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> sustituido opcionalmente con uno o más grupos seleccionados de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub> o arilo. Algunos ejemplos ilustrativos particulares de radicales arilo comprenden fenilo, bifenilo, toluilo y naftilo sustituido o no sustituido. Los grupos heteroarilo comprenden los que contiene entre aproximadamente 3 y aproximadamente 10 átomos de carbono anular, y entre ellos se incluyen, aunque sin limitación, triazinilo, pirimidinilo, piridinilo, furanilo, tiazolinilo y quinolinilo. También se encuentran incluidos los haluros de arilo que son muy activos en la reacción. Entre los ejemplos de dichos materiales se incluyen 3,4-dinitroclorobenceno, 3,4-dinitrofluorobenceno, 2-fluoro-bencenosulfonamida y 4-fluorobencenosulfonamida.

45

50

55

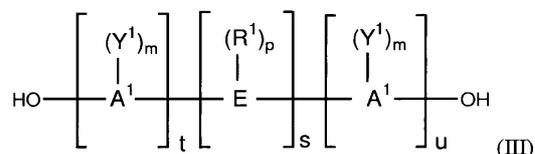
La expresión "exento de metoxi" se refiere a que la totalidad del polímero no contiene ningún grupo metoxi (unidades estructurales de fórmula (I) y el esqueleto del polímero no presenta ningún grupo metoxi).

60

Tal como se ha expuesto anteriormente, la poli(aril éter sulfona) comprende unidades estructurales de fórmula (I) y un grupo terminal de fórmula (II). Los grupos estructurales de fórmula (I) se derivan de un compuesto aromático bishidroxí y una dihalodiaril-sulfona. Son compuestos aromáticos bis-hidroxí ejemplares, HO-Ar<sup>1</sup>-OH, en el que Ar<sup>1</sup> es tal como se ha definido anteriormente. Los compuestos bis-hidroxí ejemplares se representan mediante la fórmula

65

(III):



5 en la que A<sup>1</sup> representa un grupo aromático, incluyendo de manera no limitativa fenileno, bifenileno, naftileno y similares. En algunas formas de realización, E puede ser un alquileno o un grupo alquilideno que presenta hasta 3 carbonos, incluyendo metileno, etileno, etilideno, propileno, propilideno e isopropilideno. Además, E puede ser azufre, SO, SO<sup>2</sup> u oxígeno. Y<sup>1</sup>, independientemente en cada aparición, puede ser un átomo inorgánico, incluyendo de manera no limitativa halógeno (flúor, bromo, cloro, yodo); un grupo inorgánico que contiene más de un átomo inorgánico, incluyendo de manera no limitativa nitro; un grupo orgánico, incluyendo de manera no limitativa un grupo hidrocarburo monovalente, incluyendo de manera no limitativa alqueno, alilo, alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo o cicloalquilo, o un grupo oxi, incluyendo de manera no limitativa OR<sup>2</sup>, en el que R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarburo monovalente, incluyendo de manera no limitativa alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo o cicloalquilo, con la condición de que el grupo oxi no es un grupo metoxi, siendo necesario únicamente que Y<sup>1</sup> sea inerte y no resulte afectado por los reactivos y las condiciones de reacción utilizadas para preparar el polímero. En algunas formas de realización particulares, Y<sup>1</sup> comprende un grupo halo o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>. La letra "m" representa cualquier número entero entre cero, inclusive, y el número de hidrógenos sustituibles en A<sup>1</sup> disponibles para la sustitución, y el parámetro "t" representa un número entero superior o igual a uno. Los parámetros "s" y "u" pueden ser cero o un número entero superior o igual a 1. En el caso de que "s" sea cero y "u" sea uno, un enlace sencillo conecta los dos grupos A<sup>1</sup>. Las definiciones de la variable química en la fórmula (III) se seleccionan de manera que sean consistentes con la definición de Ar<sup>1</sup> en la fórmula (I). La poli(aril éter sulfona) puede ser un homopolímero o un copolímero.

En los monómeros bishidroxi aromáticos de fórmula (III), anteriormente, en el caso de que se encuentre presente más de un sustituyente Y<sup>1</sup>, pueden ser iguales o diferentes. Las posiciones de los grupos hidroxilo e Y<sup>1</sup> en los residuos nucleares aromáticos A<sup>1</sup> pueden ser diversas, en posiciones orto, meta o para, y las agrupaciones pueden encontrarse en relación vecinal, asimétrica o simétrica, en la que dos o más átomos de carbono anular del residuo aromático se sustituyen con Y<sup>1</sup> y grupos hidroxilo. Entre los monómeros ejemplares se incluyen 4,4'-bisfenol, bisfenol-A y combinaciones de los mismos.

Tal como se ha mencionado anteriormente, se derivan unidades estructurales de fórmula (I) de un compuesto bishidroxi aromático y una dihalodiaril-sulfona. Son dihalodiaril-sulfonas ejemplares, X-Ar<sup>2</sup>-SO<sub>2</sub>-Ar<sup>3</sup>-X, en la que Ar<sup>2</sup> y Ar<sup>3</sup> se definen tal como se ha indicado anteriormente y X es un halógeno. Puede utilizarse una amplia diversidad de monómeros dihalodiarilsulfona para preparar la poli(aril éter sulfona). Típicamente, las unidades estructurales que contienen sulfona se derivan de un monómero dihalodiarilsulfona que porta sustituyentes halógeno reactivos de desplazamiento por fracciones fenóxido (por ejemplo las fracciones fenóxido presentes en la sal disódica del compuesto bishidroxi aromático). En algunas formas de realización, la dihalodiarilsulfona comprende por lo menos una dicloro- o difluoro-diaril-sulfona. En algunas formas de realización, la dihalodiarilsulfona comprende una dihalodifenilsulfona. En algunas formas de realización, la dihalodiarilsulfona comprende una 4,4'-dihalodiarilsulfona. Entre los ejemplos ilustrativos de 4,4'-dihalodiarilsulfonas se incluyen 4,4'-diclorodifenilsulfona, 4,4'-difluorodifenilsulfona, 4,4'-bis(4-clorofenilsulfonil)bifenilo y 4,4'-bis(4-fluorofenilsulfonil)bifenilo. Sin restringirse a ninguna teoría en particular se cree que el halógeno presente en la poli(aril éter sulfona) se origina en la dihalodiaril-sulfona.

El grupo terminal de fórmula (II) se deriva de un fenol monofuncional. La expresión "fenol monofuncional" se define en la presente memoria como un grupo fenilo con un único grupo hidroxilo. El grupo fenilo puede sustituirse además con un sustituyente orgánico que presenta entre 1 y 20 átomos de carbono. Entre los fenoles monofuncionales ejemplares se incluyen fenol, p-t-butil-fenol, m-t-butil-fenol, 4-hidroxibenzamida, 4-fenoxifenol, 4-hidroxi-N,N-dimetilbenzamida, 4-etinilfenol, 4-terc-butil-2-metilfenol, 4-(2-fenilpropán-2-il)fenol, (4-hidroxifenil)(fenil)metanona, 4-hidroxibenzoato de metilo, 4-(2,4-dimetilheptán-3-il)fenol, para-cumil-fenol, 4-fenil-fenol, para-metil-fenol, para-nonilfenoles, o-t-butil-fenol, ésteres de ácido hidroxibenzoico, y combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, el fenol monofuncional se selecciona de entre el grupo que consiste en fenol, para-cumil-fenol, 4-fenil-fenol y combinaciones de los mismos.

El grupo terminal de fórmula (II) puede encontrarse presente en una cantidad de entre 1% molar y 10% molar basado en el número total de moles de grupos sulfona presentes en el polímero.

La poli(aril éter sulfona) se prepara en una mezcla de reacción que comprende sal de metal alcalino de un compuesto bishidroxi aromático (la sal bis del compuesto bis-hidroxi), sal de metal alcalino del fenol monofuncional (el fenóxido monofuncional) y un monómero dihalodiarilsulfona, un solvente orgánico y por lo menos un catalizador de transferencia de fases (en lo sucesivo en ocasiones "CTF"). La sal de metal alcalino del compuesto bishidroxi

aromático típicamente es una sal de sodio o potasio. Las sales de sodio con frecuencia se utilizan por su disponibilidad y coste relativamente bajo. En una forma de realización, las sales se forman poniendo en contacto un compuesto bishidroxí aromático con un carbonato de metal alcalino. En otra forma de realización, las sales se forman poniendo en contacto compuestos bishidroxí aromáticos con un hidróxido de metal alcalino.

El solvente orgánico presenta una polaridad baja. El solvente puede presentar un punto de ebullición superior a aproximadamente 150°C con el fin de facilitar la reacción de polimerización, que típicamente requiere temperaturas de entre aproximadamente 125°C y aproximadamente 250°C. Entre los solventes adecuados de este tipo se incluyen, aunque sin limitación, orto-diclorobenceno, para-diclorobenceno, diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno, difenilsulfona, fenetol, anisol y veratrol, y mezclas de los mismos. En algunas formas de realización, el solvente orgánico forma un azeótropo con agua. En algunas formas de realización, el solvente orgánico es orto-diclorobenceno.

El carbonato de metal alcalino puede encontrarse presente en una cantidad superior a 0 y hasta 10 por ciento en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción. En otra forma de realización, el carbonato de metal alcalino se encuentra presente en una cantidad superior a 0 y hasta 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 9% en peso. En otra forma de realización, el carbonato de metal alcalino se utiliza en una cantidad superior a 0 y hasta 1,5 por ciento en peso. En algunas formas de realización, el carbonato de metal alcalino es carbonato de potasio.

Entre los catalizadores de transferencia de fase adecuados se incluyen los que son sustancialmente estables a las temperaturas requeridas para llevar a cabo la reacción para preparar las poli(aril éter sulfonas). Sustancialmente estable en el presente contexto se refiere a que la CTF es suficientemente estable a las temperaturas necesarias para llevar a cabo la reacción de polimerización deseada a una tasa de reacción sintéticamente útil. Pueden utilizarse diferentes tipos de catalizador de transferencia de fases. Entre ellos se incluyen sales cuaternarias de fosonio del tipo dado a conocer en la patente US nº 4.273.712; sales N-alkil-4-dialquilaminopiridinio del tipo dado a conocer en las patentes US nº 4.460.778 y nº 4.595.760, y sales de guanidinio del tipo dado a conocer en las patentes US nº 5.081.298, nº 5.116.975 y nº 5.132.423. Los catalizadores de transferencia de fases ejemplares, debido a su excepcional estabilidad a temperaturas elevadas y su eficacia para producir polímeros poliéter aromáticos de elevado peso molecular con un rendimiento elevado, comprenden sales alfa-omega-bis(penta-alkilguanidinio) y sales hexa-alkilguanidinio. Entre las sales hexa-alkilguanidinio se incluyen, aunque sin limitación, haluros de hexa-alkilguanidinio y especialmente cloruros de hexa-alkilguanidinio. Los métodos para utilizar sales de guanidinio como catalizadores se dan a conocer, por ejemplo, en la patente US nº 5.229.482. En una forma de realización particular, se utiliza un catalizador que comprende cloruro de hexaetilguanidinio.

El catalizador puede encontrarse presente en una cantidad de entre aproximadamente 0,5 por ciento molar y aproximadamente 10 por ciento molar, basado en la cantidad total de sal de metal alcalino. La cantidad total de sal de metal alcalino se define en la presente memoria como la cantidad total de sales de los compuestos bishidroxí aromáticos utilizados. Dentro de este intervalo, el catalizador puede encontrarse presente en una cantidad de entre aproximadamente 1 por ciento molar y aproximadamente 4 por ciento molar o, más específicamente, entre aproximadamente 2 por ciento molar y aproximadamente 4 por ciento molar.

La cantidad molar de la dihalodiarilsulfona generalmente es por lo menos equivalente, y preferentemente se encuentra en exceso de las cantidades molares agrupadas de la sal bis del compuesto bis-hidroxí y el fenóxido monofuncional. Más particularmente, la proporción molar entre sal bis dihalodiarilsulfona:total y fenóxido monofuncional generalmente es de entre 1:0,96 y 1:1. En la práctica, se entiende que los excesos calculados pueden presentar cierta variabilidad debido a la separación (fraccionamiento) del solvente de la suspensión de bisfenolato, tal como se pone de manifiesto comparando el grado real de polimerización del polímero que se obtiene frente al grado de polimerización que se predice utilizando la fórmula siguiente:

$$GP=1+R/(1-R), \text{ en la que } R=N_{AA}/(N_{BB}+2N_B)$$

en la que R es la proporción molar de fenóxido a monómeros de cloruro utilizados para preparar el polímero (sin un detenedor de cadena), GP es el grado de polimerización,  $N_{AA}$  es el número de moles de monómero dihalodiarilsulfona,  $N_{BB}$  es el número de moles de la sal bis del compuesto bishidroxí aromático, y  $N_B$  es el número de moles del fenóxido monofuncional.

La temperatura de la reacción de polimerización puede ser de entre aproximadamente 125°C y aproximadamente 250°C. Dentro de este intervalo la temperatura puede ser superior o igual a 170°C. También dentro de dicho intervalo la temperatura puede ser inferior o igual a 185°C.

En una forma de realización, los reactivos utilizados: el catalizador de transferencia de fases, la sal de metal alcalino del compuesto bishidroxí aromático, la dihalodiarilsulfona, el fenóxido monofuncional y el solvente, son funcionalmente secos. En el presente contexto, "sustancialmente seco" se refiere a que la mezcla de reacción que comprende dichos reactivos contiene como máximo aproximadamente 100 ppm en peso de agua. En algunas formas de realización particulares, la cantidad de agua en la mezcla de reacción es inferior a aproximadamente 50 ppm y en todavía otras formas de realización, es inferior a aproximadamente 20 ppm. La proporción de agua puede

determinarse por cualesquiera medios conocidos y típicamente se determina mediante titulación colorimétrica de Karl Fischer. En algunas formas de realización, la cantidad de agua en la mezcla de reacción se determina indirectamente mediante la medición del contenido de agua en un destilado de cabeza o condensado. Puede utilizarse un catalizador seco, lo que significa que el catalizador contiene menos de aproximadamente 100 ppm de agua o, más específicamente, menos de aproximadamente 50 ppm de agua, o todavía más específicamente, menos de aproximadamente 30 ppm de agua.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el procedimiento para preparar la poli(aril éter sulfona) puede comprender la reacción de un compuesto bis-hidroxil-aromático con una mezcla acuosa de un hidróxido de metal alcalino, formando de esta manera una sal bis del compuestos bishidroxil aromático. A continuación, la sal bis se seca para formar una sal bis sustancialmente seca (es decir, que presenta un contenido de agua inferior o igual a 100 ppm, o más específicamente, inferior o igual a 50 ppm, basado en el peso total de la sal bis). Seguidamente la sal bis se hace reaccionar con una dihalodiaril-sulfona en presencia de un solvente orgánico y un catalizador de transferencia de fases. Se añade fenóxido monofuncional a la reacción en una cantidad suficiente para resultar en una poli(aril éter sulfona) que presenta un contenido de halógenos inferior o igual a 3000 ppm, basado en el peso total de la poli(aril éter sulfona). En algunas formas de realización, se añade un fenol monofuncional o fenóxido monofuncional a la reacción del compuesto bis-hidroxil-arilo y el hidróxido de metal alcalino. En algunas formas de realización, el fenóxido monofuncional se añade tras la formación de la poli(aril éter sulfona).

La mezcla de reacción presenta un contenido de sólidos entre superior a 0 e inferior a 30 por ciento en peso, basado en el peso de la poli(aril éter sulfona) tras la formación de la misma. El contenido de sólidos puede ser superior a 0 e inferior o igual 25 por ciento en peso. En una forma de realización, el contenido de sólidos es de entre 20 y 25 por ciento en peso. En otra forma de realización, el contenido de sólidos se encuentra comprendido entre más de 0 y un intervalo superior seleccionado de entre el grupo de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 y 25 por ciento en peso.

Tras alcanzar el peso molecular deseado, la reacción de polimerización puede inhibirse mediante la adición de un agente inhibidor. Los agentes inhibidores adecuados típicamente comprenden por lo menos un compuesto ácido, encontrándose dicho compuesto ácido en forma sólida, líquida, gaseosa o de solución. Entre los ácidos adecuados se incluyen ácidos orgánicos, particularmente ácidos carboxílicos tales como ácido acético, ácido málico, ácido oxálico y similares. Entre los ácidos adecuados se incluyen además ácidos inorgánicos tales como ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido hipofosforoso, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido clorhídrico anhidro y similares. Puede burbujearse un ácido gaseoso, tal como ácido clorhídrico anhidro, en la mezcla mediante un burbujeador, o administrarse en la solución en un solvente conveniente, tal como el mismo solvente orgánico que el utilizado en la reacción de polimerización. También pueden utilizarse mezclas que comprenden por lo menos dos ácidos.

La cantidad de agente inhibidor utilizada es una cantidad suficiente para terminar la reacción de polimerización. En formas de realización particulares, la cantidad de agente inhibidor ácido utilizado es por lo menos suficiente para reaccionar con la cantidad calculada de grupos terminales fenóxido que se encontrarán presentes para un peso molecular dado de producto poli(aril éter sulfona). La expresión "grupos terminales fenóxido" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a los grupos terminales que resultan de la sal bis del compuesto bishidroxil aromático; esta expresión no se refiere a los grupos terminales que resultan del fenóxido monofuncional. Preferentemente, la cantidad de ácido añadido es superior a la cantidad calculada y más preferentemente es aproximadamente el doble de la cantidad calculada de grupos terminales fenóxido que se encontrarán presentes para un peso molecular dado de producto poli(aril éter sulfona). El ácido puede añadirse utilizando cualquier protocolo conveniente. En algunas formas de realización, la cantidad de ácido añadida se encuentra comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 0,21 milimoles (mmol) de ácido por gramo de polímero o de entre aproximadamente 0,07 y aproximadamente 0,21 mmoles de ácido por gramo de polímero.

La poli(aril éter sulfona) puede aislarse mediante métodos convencionales. Entre ellos se incluyen de manera no limitativa una o más etapas de aglomeración salina, filtración, lavado con agua, eliminación de solvente, precipitación, secado y similares. En algunas formas de realización, una mezcla de reacción que comprende poli(aril éter sulfona) se agrupa con un no solvente de la poli(aril éter sulfona) para llevar a cabo la precipitación del polímero. En otra forma de realización, el polímero puede aislarse en etapas que comprenden la desvolatilización total, por ejemplo en un extrusor desvolatilizador.

La poli(aril éter sulfona) presenta un contenido de grupos hidroxilo (OH) superior o igual a 0 o inferior o igual a 50 ppm, basado en el peso de la poli(aril éter sulfona). Dentro de este intervalo, el contenido de grupos hidroxilo puede ser inferior o igual a 30 ppm, o más específicamente, inferior o igual a 20 ppm, que es el límite de detección actual. La poli(aril éter sulfona) puede presentar un contenido de OH comprendido entre más de 0 y un elemento seleccionado de entre el grupo de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 e inferior o igual a 50 ppm.

La poli(aril éter sulfona) presenta una temperatura de transición vítrea (Tv) de entre 180°C y 290°C. Dentro de este intervalo, la temperatura de transición vítrea puede ser de entre 215°C y 285°C, específicamente de entre 220°C y

225°C, más específicamente de entre 220°C y un intervalo superior seleccionado de entre el grupo de 221, 222, 223, 224 y 225. La temperatura de transición vítrea se determina mediante calorimetría de barrido diferencial (CED).

5 Tal como se indica, la poli(aril éter sulfona) presenta pesos moleculares medios en peso (Pm) de entre por lo menos 20000 y 100000 gramos por mol. Dentro de dicho intervalo el peso molecular medio en peso puede ser superior o igual a 40000. También dentro de dicho intervalo, el peso molecular medio en peso puede ser inferior o igual a 60000. Los pesos moleculares medios en peso (Pm) se miden mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) frente a estándares de poliestireno y se expresan en gramos por mol.

10 La poli(aril éter sulfona) presenta un contenido de halógenos superior a 0 e inferior o igual a 3000 ppm, basado en el peso de poli(aril éter sulfona). Dentro de dicho intervalo el contenido de halógeno puede ser superior o igual a 900, o superior o igual a 1500. También dentro de dicho intervalo el contenido de halógenos puede ser inferior o igual a 2500, o inferior o igual a 1500, o inferior o igual a 900, o inferior o igual a 500 ppm. En otras formas de realización, el contenido de halógenos puede ser superior a 0 e inferior a 400 ppm, superior a 0 e inferior a 300 ppm, superior a 0 e inferior a 200 ppm, superior a 0 e inferior a 100 ppm, y superior a 0 e inferior a 50 ppm.

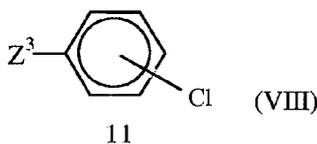
20 La poli(aril éter sulfona) puede presentar un factor de estabilidad térmica que es superior o igual a 90%, o superior o igual a 95%. El factor de estabilidad térmica se define como la retención del peso molecular, en términos de porcentaje, tras la exposición al aire a 200°C durante 28 días. De esta manera, en el caso de que un polímero amorfo conserve 90% de su peso molecular original tras exponerlo al aire a 200°C durante 28 días, el polímero presenta un factor de estabilidad térmica de 90%.

25 Los artículos realizados en la poli(aril éter sulfona) pueden presentar un índice de amarilleamiento (IA) inferior a 120 tras exponerlos al aire a una temperatura de 200°C durante 28 días.

30 La poli(aril éter sulfona) indicada en la presente memoria es un termoplástico amorfo. El término "amorfo", al utilizarlo para definir la poli(aril éter sulfona), se refiere a que la poli(aril éter sulfona) no muestra un pico de fusión cristalina al someter la poli(aril éter sulfona) a un calorímetro de barrido diferencial (CED) a una tasa de incremento de 20°C/minuto.

Los grupos terminales de la fórmula (II) se encuentran presentes en una cantidad de entre 1% y 10% molar, basada en los moles totales de grupos sulfona (SO<sub>2</sub>) en la poli(aril éter sulfona). Dentro de dicho intervalo, la cantidad de grupos terminales puede ser superior o igual a 1 e inferior o igual a 2, 3, 4 o 5.

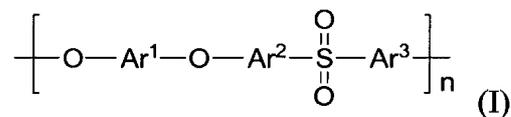
35 De esta manera, puede resultar útil y conveniente utilizar un agente adicional de terminación de cadena, para limitar el peso molecular del producto poli(aril éter sulfona). Por lo tanto, las mezclas de reacción utilizadas en la preparación de poli(aril éter sulfonas) puede comprender opcionalmente por lo menos un agente determinación de cadena además del fenóxido monofuncional de fórmula (II). Entre los agentes de terminación de cadena adecuados se incluyen, aunque sin limitación, todos los que comprenden un sustituyente activado individual capaz ser desplazado por una fracción fenóxido derivado de la sal bis del compuesto bishidroxí aromático durante el procedimiento de polimerización, añadiendo de esta manera una caperuza terminal a la cadena de polímero. En diversas formas de realización, entre los agentes de terminación de cadena adecuados se incluyen, aunque sin limitación, haluros de alquilo tales como cloruros de alquilo y haluros de arilo, incluyendo de manera no limitativa cloruros de fórmula (VIII):



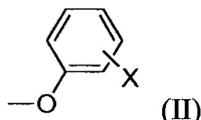
45 en la que el sustituyente cloro se encuentra en la posición 3 o 4, y Z<sup>3</sup> es un grupo alquilo o arilo sustituido o no sustituido. Entre los agentes de terminación de cadena adecuados comprendidos en la fórmula genérica (VIII) se incluyen 2-clorobenzofenona, 4-clorobenzofenona, 2-clorofenil-fenilsulfona, 4-clorofenil-fenilsulfona (registro CAS nº 80-00-2) y similares. Otros agentes determinación de cadena adecuados comprenden ftalimidias activadas, entre los ejemplos ilustrativos de las cuales se incluyen, aunque sin limitación, cloro-N-arilftalimidias, cloro-N-alquifftalimidias, 3-cloro-N-fenilftalimida, 4-cloro-N-fenilftalimida, 3-cloro-N-metilftalimida y 4-cloro-N-metilftalimida. También pueden utilizarse mezclas que comprenden dos o más agentes de terminación de cadena.

55 Ventajosamente, el procedimiento y composición indicados en la presente memoria proporcionan beneficios previamente no disponibles. La poli(aril éter sulfona) no se fabrica con materiales reactivos que contienen haluro de alquilo tales como materiales de cloruro de metilo. La poli(aril éter sulfona) indicada en la presente memoria es estructuralmente diferente de las poli(aril éter sulfonas) conocidas. La poli(aril éter sulfona) indicada en la presente memoria puede prepararse sin la utilización rigurosa de cantidades estequiométricas de los monómeros necesarios para preparar la poli(aril éter sulfona). La poli(aril éter sulfona) presenta un contenido de halógenos reducido. La poli(aril éter sulfona) muestra una combinación de propiedades que resultan útiles y beneficiosas.

En una forma de realización, una poli(aril éter sulfona) comprende unidades de fórmula (I):



- 5 en la que Ar<sup>1</sup> es un grupo aromático C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> divalente, Ar<sup>2</sup> es un grupo aromático C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> divalente, Ar<sup>3</sup> es un grupo aromático C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> divalente y n es superior a 1, y un grupo terminal de fórmula (II) derivado de un fenóxido monofuncional:



10 en la que X es un átomo de hidrógeno o un sustituyente orgánico que presenta entre 1 y 20 átomos de carbono y en la que el polímero se encuentra libre de grupos metoxi y el polímero presenta un contenido de OH superior a 0 e inferior a 50 ppm, basado en el peso de polímero, y una temperatura de transición vítrea de entre 180°C y 290°C, un peso molecular de entre 20000 y 100000, y un contenido de halógenos superior a 0 e inferior a 3000 ppm. La poli(aril éter sulfona) de la presente forma de realización puede presentar un contenido de halógenos superior a 0 e inferior a 2500 ppm. La poli(aril éter sulfona) de la presente forma d realización también puede presentar un contenido de halógenos superior a 0 e inferior a 1500 ppm. La poli(aril éter sulfona) de la presente forma de realización también puede presentar un contenido de halógenos superior a 0 e inferior a 900 ppm. La poli(aril éter sulfona) de la presente forma de realización también puede presentar un contenido de halógenos superior a 0 e inferior a 500 ppm. En la presente realización, el fenóxido monofuncional puede derivarse de un fenol monofuncional seleccionado de entre el grupo que consiste en fenol, p-t-butil-fenol, m-t-butil-fenol, 4-hidroxibenzamida, 4-fenoxifenol, 4-hidroxi-N,N-dimetilbenzamida, 4-etilfenol, 4-terc-butil-2-metilfenol, 4-(2-fenilpropán-2-il)fenol, (4-hidroxifenil)(fenil)metanona, 4-hidroxibenzoato de metilo, 4-(2,4-dimetilheptán-3-il)fenol, para-cumil-fenol, 4-fenil-fenol, para-metil-fenol, para-nonilfenoles, o-t-butil-fenol, ésteres de ácido hidroxibenzoico y combinaciones de los mismos. En la presente forma de realización, el grupo terminal de fórmula (II) puede encontrarse presente en una cantidad de entre 1% molar y 10% molar, basado en grupos sulfona (SO<sub>2</sub>) en el polímero. En la presente forma de realización, el fenóxido monofuncional puede obtenerse de un fenol monofuncional seleccionado de entre el grupo que consiste en fenol para-cumil-fenol, 4-fenil-fenol y combinaciones de los mismos. En la presente forma de realización, un artículo preparado a partir de poli(aril-éster-sulfona) además puede presentar un índice de amarilleamiento inferior a 120 tras exponer un artículo realizado en el polímero a una temperatura de 200°C en aire ambiente durante 28 días, y el polímero puede presentar un factor de estabilidad térmica superior o igual a 90%.

30 En otra forma de realización, un procedimiento para preparar la poli(aril éter sulfona) de la forma de realización anterior comprende hacer reaccionar por lo menos un compuesto bishidroxil aromático con una mezcla acuosa de hidróxido de metal alcalino, formando de esta manera sal bis del compuesto bishidroxil aromático, secar la sal bis del compuesto bishidroxil aromático, formando de esta manera una sal bis seca del compuesto bishidroxil aromático, hacer reaccionar la sal bis seca del compuesto bishidroxil aromático con por lo menos una dihalodiaril-sulfona en presencia de un solvente orgánico, un carbonato de metal alcalino y un catalizador de transferencia de fases, formando de esta manera la poli(aril éter sulfona), en la que se añade un fenóxido monofuncional durante el procedimiento en una cantidad suficiente para resultar en una poli(aril éter sulfona) que presenta un contenido de halógenos inferior a 3000 partes por millón, basado en el peso de poli(aril éter sulfona). En dicho procedimiento, el fenóxido monofuncional puede añadirse in situ en el caso de que por lo menos un compuesto bishidroxil aromático reaccione con la mezcla acuosa de hidróxido de metal alcalino, antes de la formación de la sal bis del compuesto bishidroxil aromático. En dicho procedimiento, la sal bis del compuesto bishidroxil aromático puede secarse antes de añadir el catalizador de transferencia de fases. En dicho procedimiento, el fenóxido monofuncional puede añadirse después de formarse la poli(aril éter sulfona). En dicho procedimiento, el fenóxido monofuncional puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en fenol, p-t-butil-fenol, m-t-butil-fenol, 4-hidroxibenzamida, 4-fenoxifenol, 4-hidroxi-N,N-dimetilbenzamida, 4-etilfenol, 4-terc-butil-2-metilfenol, 4-(2-fenilpropán-2-il)fenol, (4-hidroxifenil)(fenil)metanona, 4-hidroxibenzoato de metilo, 4-(2,4-dimetilheptán-3-il)fenol, para-cumil-fenol, 4-fenil-fenol, para-metil-fenol, para-nonilfenoles, o-t-butil-fenol, ésteres de ácido hidroxibenzoico, y combinaciones de los mismos. En dicho procedimiento, el fenóxido monofuncional puede obtenerse de un fenol monofuncional seleccionado de entre el grupo que consiste en fenol, para-cumil-fenol, 4-fenil-fenol y combinaciones de los mismos. En dicho procedimiento, la sal bis seca del compuesto bishidroxil aromático puede reaccionar con por lo menos una dihalodiaril-sulfona en presencia de un solvente orgánico bajo condiciones en las que la mezcla de solvente-polímero presenta un % de sólidos superior a 0 e inferior a 25% en peso, basado en el peso total de la mezcla de polímero y solvente, y la reacción se produce a una temperatura de entre 170°C y 185°C.

55 La composición y el procedimiento se ilustran adicionalmente mediante los ejemplos no limitativos siguientes.

## Ejemplos

5 El propósito de los presentes ejemplos es evaluar la utilización de un fenóxido monofuncional como agente terminador y cómo la utilización de fenóxido monofuncional afecta al contenido de halógenos, por ejemplo al contenido de cloro, a la estabilidad térmica del color, a la turbidez, al peso molecular y a la retención del peso molecular de las poli(aril éter sulfonas). Los ejemplos utilizaron los materiales mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1.

Material	Descripción	Fuente
Sal sódica de p-cumil-fenol	Sal alcalina suspendida en o-diclorobenceno	El para-cumil-fenol fue fabricado por SABIC-IP y convertido en la sal sódica utilizando el procedimiento indicado posteriormente
Sal disódica de 4,4'-bifenol	Sal dialcalina suspendida en o-diclorobenceno	El 4,4'-bifenol fue fabricado por Melog y convertido en la sal disódica utilizando el procedimiento indicado posteriormente
Sal disódica de bisfenol-A	Sal dialcalina suspendida en o-diclorobenceno	El 4,4'-bisfenol-A fue fabricado por Hexion y convertido en la sal disódica utilizando el procedimiento indicado posteriormente
4,4'-diclorodifenilsulfona	Sólido, se utiliza sin modificación	Ganesh Polychem
o-diclorobenceno (ODCB)	Líquido, contenido en menos de 20 ppm de H <sub>2</sub> O	Fisher Scientific
Cloruro de hexaetilguanidinio	Sólido seco al horno, se utiliza sin modificación	Preparada tal como se indica posteriormente
Carbonato de potasio	Pastillas ("pellets") de PPSU, se utilizan sin modificación	Armand
BASF P3010	Pastillas de PPSU, se utilizan sin modificación	BASF
BASF 94956367J0	Pastillas de PPSU, se utilizan sin modificación	BASF
BASF 86663867J0	PES, se utiliza sin modificación	BASF
BASF Ultrason E 2010	Pastillas de PPSU, se utilizan sin modificación	BASF
Solvay Udel	Pastillas de PPSU, se utilizan sin modificación	Solvay
Solvay M10297T	Pastillas de PPSU, se utilizan sin modificación	Solvay
Solvay M10082J	Pastillas de PPSU, se utilizan sin modificación	Solvay
Solvay 10/27/2007	Pastillas de PPSU, se utilizan sin modificación	Solvay
Solvay R5100NT AM667	Pastillas de PPSU, se utilizan sin modificación	Solvay
Solvay R5800	Pastillas de PPSU, se utilizan sin modificación	Solvay
Solvay R5000 antiguo	Pastillas de PPSU, se utilizan sin modificación	Solvay
Solvay R5500 negro	Pastillas de PPSU, se utilizan sin modificación	Solvay
Solvay M07187T	Pastillas de PPSU, se utilizan sin modificación	Solvay
Jida PPSU	Pastillas de PPSU, se utilizan sin modificación	Jida/Degussa
U2 SLT 77-79	Pastillas de polieterimida, se utilizan sin modificación	SABIC

10

### Técnicas y procedimientos

Preparación de cloruro de hexaetilguanidinio en o-diclorobenceno. Se preparó de la manera indicada en la patente US nº 7.772.435.

15

Preparación de sal disódica de 4,4'-bifenol: un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 2 litros dotado de dos adaptadores para termómetro modificados con un septo de goma, uno de los cuales se perforó con una aguja de acero inoxidable que suministraba nitrógeno y otro sellado con un tubo sifón de vidrio conectado a una bomba

- peristáltica mediante tubo Masterflex Chem-Durance®. El tercer cuello se dotó de un condensador enfriado por agua sellado con burbujeador de aceite. El matraz contenía un agitador magnético. Se añadieron 1550 mililitros de metanol Fisher Optima® y se desgasificó con nitrógeno con aguja sumergida durante 30 minutos. Se cargó bifenol (93,0991 g, 0,5 moles) en el matraz con una ligera purga de nitrógeno y se dejó que la mezcla se desgasificase durante 10 minutos adicionales. Se añadió hidróxido sódico 1 N Acculute (1 mol) a la mezcla mediante un cuello con suficiente purga de nitrógeno para evitar la entrada de oxígeno y se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se observó una exoterma. Separadamente, se añadieron 500 mililitros de o-diclorobenceno a un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 1 litro dotado de una trampa de Dean-Stark (envuelta en cinta térmica) con condensador de Graham unido y conectado a un burbujeador de aceite en el tope del condensador. Al tercer cuello se añadió un tapón de Teflón dotado de un cuello intermedio, agitador magnético y un adaptador de termómetro modificado que suministraba nitrógeno. Una aguja con suministro de nitrógeno desgasificó el o-diclorobenceno y el matraz durante 30 minutos antes de calentarlo a 150°C. Se introdujo por goteo la solución metanólica en el o-diclorobenceno a una tasa de aproximadamente 1 gota/segundo con una bomba peristáltica (aproximadamente 3 a 5 mililitros/minuto). La sal disódica precipitó con la adición del o-diclorobenceno caliente y el metanol y el agua añadidos se eliminaron mediante destilación. Tras completar la adición de 250 mililitros de ODCB desgasificado adicional a la suspensión salina y se secó mediante destilación azeotrópica bajo reflujo hasta que el destilado contenía menos de 20 ppm de agua. Típicamente, las suspensiones salinas se dejaron enfriar durante la noche bajo agitación que ayudó a reducir el tamaño de partícula de la sal disódica de bifenol.
- La suspensión salina se transfirió a una caja seca mantenida bajo una atmósfera de nitrógeno en donde se vertió en una jarra de vidrio de 1 litro, se homogeneizó con un homogeneizador manual y se mantuvo bajo agitación bajo nitrógeno con una barra de agitación magnética.
- Preparación de la sal sódica de p-cumil-fenol: igual a la indicada para la preparación de la sal bifenol aunque utilizando p-cumil-fenol y 1 equivalente de NaOH por mol de p-cumil-fenol.
- Preparación de sal disódica de bisfenol-A: igual a la indicada para la preparación de la sal bifenol aunque utilizando bisfenol-A y 2 equivalentes de NaOH por mol de bisfenol-A.
- Titulación potenciométrica de sales fenólicas: se midió el porcentaje de sólidos de fenolato mediante titulación potenciométrica con un instrumento Mettler-Toledo DL70 dotado de un automuestreador. Las muestras se titularon con HCl 0,1 N y 1,0 N estandarizado con tris(hidroximetil)aminometano (THAM). Se añadieron 0,5 gramos a 1 gramo de suspensión salina bajo agitación a una taza y se disolvieron en 40 mililitros de una mezcla 50/50 (v/v) de diluyente de metanol/agua. Se tituló HCl pasado el punto final y se utilizó la curva de la 1ª derivada para identificar el punto final exacto para la determinación del % de sólidos. Se repitió el procedimiento tres veces y después se promediaron los resultados.
- Las polimerizaciones de laboratorio se llevaron a cabo mediante el procedimiento siguiente. En una atmósfera de nitrógeno, se cargó un matraz de 250 mililitros de 3 cuellos con 4,4'-diclorodifenil-sulfona sólida, suspensión al 5% en peso de sal de p-cumil-fenol sódico en o-diclorobenceno, suspensión de sal disódica de bisfenol-A en o-diclorobenceno, suspensión de sal disódica de 4,4'-bifenol en o-diclorobenceno, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sólido y o-diclorobenceno seco. Todas las suspensiones se midieron individualmente para el contenido de fenóxido mediante titulación potenciométrica con HCl 0,1 N en MeOH al 50% (v/v)/H<sub>2</sub>O. Adicionalmente unidos al matraz se encontraban un adaptador de termómetro modificado con septos, una barra de vidrio con cuchilla de Teflón y una trampa de Dean-Stark con tapón de Teflón. Se suministró nitrógeno al matraz mediante una aguja de acero inoxidable a través del septo y el tapón se sustituyó por un condensador enfriado por agua al introducirlo en la campana de humos. Se suministró calor mediante un baño de aceite termostatizado a 200°C y el contenido se secó azeotrópicamente mediante eliminación del o-diclorobenceno hasta que las fracciones de cabeza recogidas suponían menos de 20 ppm de H<sub>2</sub>O según la titulación de Karl-Fischer y hasta alcanzar los sólidos de reacción deseados, típicamente 25% a 28% de polímero. Se añadió lentamente al matraz mediante una jeringa a través del septo una solución al 20% en peso de catalizador (cloruro de hexaetilguanidinio) en o-diclorobenceno, típicamente 4% molar con respecto a la diclorodifenil-sulfona. Se añadió catalizador adicional en el caso de que no se iniciase la reacción. Tras iniciarse la reacción, se observó una exoterma y un cambio de color y se incrementó inmediatamente el peso molecular. Se realizó un seguimiento del peso molecular mediante cromatografía de permeación en gel y se realizaron ajustes con sal de bisfenol-A suspendida en o-diclorobenceno (en las cantidades mostradas en la Tabla 6) hasta alcanzar el objetivo de peso molecular.
- Tras alcanzar el objetivo de peso molecular, el polímero se inhibió con un exceso de 85% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 160°C y se diluyó a 10% de sólidos con respecto al polímero con o-diclorobenceno. La mezcla de reacción se enfrió y se mezcló con 100 mililitros de diclorometano, se lavó dos veces con un volumen igual de agua desionizada hasta el volumen de solvente, y seguidamente la fase orgánica se precipitó en un volumen igual de hexanos y se introdujo en un horno de vacío a 130°C bajo vacío total durante 24 horas.
- Técnicas de detección de halógenos: para determinar la cantidad de cloro presente en el polímero, se utilizaron las técnicas siguientes.

Análisis 1: se utilizaron muestras de laboratorio y muestras comerciales, tal como habían sido recibidas.

5 Análisis 2: se preparó una solución al 10% en peso de polímero en veratrol (o-dimetoxibenceno) y se calentó a 170°C para disolver por completo el polímero. Se dejó que la muestra se enfriase por completo antes de precipitar la solución de polímero en un mezclador de Waring de 1 litro que contenía 300 mililitros de metanol. El polímero se aisló mediante filtración al vacío y se dejó secar al aire antes de introducir en un horno de vacío bajo vacío total a 150°C durante la noche.

10 Se determinó el contenido de cloro (halógeno) del polímero mediante la medición del contenido total de cloro de la muestra y el contenido de cloro extraíble de la muestra. La diferencia entre el contenido total de cloro y el contenido de cloro extraíble se definió como el contenido de cloro del polímero.

15 Se midió el contenido total de cloro utilizando una bomba de Parr. Se introdujeron 0,2 a 0,4 gramos de muestra en una taza de combustión. Se comprimieron muestras de polvos formando una pastilla. Se añadieron 10 mililitros de agua desionizada al fondo de la bomba de Parr. Se introdujeron alambres de ignición en la cabeza de la bomba de Parr de manera que los extremos de los alambres se encontrasen 5 a 7 milímetros en la parte superior de la taza de combustión. Se añadieron 400 mililitros de butanol a la taza de combustión. La bomba de Parr se purgó con oxígeno durante 15 a 30 segundos a 5 atmósferas de presión y se presurizó lentamente hasta aproximadamente 30 atmósferas de oxígeno. Se introdujo la bomba de Parr en un baño de agua y se encendió durante aproximadamente 20 20 5 segundos. Se dejó que el aparato se enfriase durante 20 a 30 minutos, se sacó del baño y se secó. Se añadieron 10 mililitros de agua desionizada (DI) a través de una válvula de descarga. Se transfirió el contenido a un matraz volumétrico de 50 mililitros. La bomba y cabeza de la bomba se enjuagaron con agua DI y ésta se vertió en el matraz volumétrico. A continuación, se llenó el matraz volumétrico hasta la línea con agua DI según necesidad. Se hizo 25 combustionar un blanco y se analizó para cada grupo de muestras analizado y se llevó a cabo tal como se ha indicado anteriormente sin adición del polímero al sistema.

30 Se determinó el cloro extraíble mediante el procedimiento siguiente. Se pesaron 2,5 ( $\pm 0,5$ ) gramos de muestra en una botella de vidrio de 2 onzas para muestras. Se registró el peso de la muestra en la botella. Se añadieron 20 mililitros de cloruro de metileno o un solvente orgánico apropiado. La muestra se agitó hasta la disolución o durante no menos de 30 minutos. Se añadieron 15 mililitros de agua DI y se agitaron durante un mínimo de 30 minutos para 35 extraer los iones de la muestra. Se dejó que se separase la muestra. En el caso de que la capa acuosa no se hubiese clarificado, se centrifugó la muestra durante aproximadamente 5 minutos. Se transfirió la capa acuosa a un vial de cromatografía iónica (CI). La muestra se filtró en caso necesario utilizando un filtro de jeringa desechable de 0,2 micrómetros. Se preparó un blanco utilizando todas las etapas anteriores, excepto la adición de la muestra a la botella de muestra.

Se muestra la configuración instrumental a continuación:

Instrumento:	Cromatógrafo iónico Dionex ICS-2000
Columna:	Columna analítica AS11 Precolumna AG11-HC
Columna de trampa CR-A	
Supresor ASRS 300 de 4 mm	
Temp. de la columna:	35°C
Detector:	Detector de conductividad térmica DS6
Corriente del supresor:	150 miliAmperios
Volumen de inyección:	100 microlitros
Gradiente:	0-9 minutos: gradiente de KOH 2,5 mM a KOH 4,0 mM 9-13 minutos: gradiente de KOH 4,0 mM a KOH 25,0 mM 13-27 minutos: KOH 5,0 mM
Caudal:	1,5 mililitros/minuto
Tiempo de funcionamiento:	27 minutos
Software:	Software de datos Chromeleon

40 Técnica de medición del peso molecular: se introdujeron 500 miligramos de polímero en un vial de 4 dracmas y se añadieron 10 mililitros de hexafluoro-2-propanol al 10% en cloruro de metileno (v/v) mediante pipeta de vidrio y se agitó hasta la disolución del polímero. Se determinaron los pesos moleculares mediante análisis de CPG con un módulo de separaciones Waters 2695 dotado de una columna MIXED-C de 5 micrómetros Polymer Labs Plgel y detector PDA Waters 2487 a 254 nm. La elución se llevó a cabo con un sistema de solventes isocrático de 45 diclorometano a un caudal de 1 mililitro/minuto y se informó del Pm respecto a los estándares de poliestireno obtenidos de Polymer Labs. Se analizó cada muestra durante 15 minutos con un volumen de inyección de 5 microlitros.

50 Determinación de grupos hidroxilo terminales (también denominados "grupos terminales"): se agruparon 225 miligramos de polímero y 4 mililitros de acetyl-acetonato de cromo 0,5 M en cloroformo con una concentración conocida de estándar interno. Se agitó la muestra para disolver el polímero. Tras la disolución, la solución se trató

## ES 2 572 969 T3

con un exceso de fosforoclorodita de 1,2-fenileno y se transfirió inmediatamente a un tubo de RMN de 5 o 10 mililitros y se registraron los desplazamientos de RMN del P<sup>31</sup> con f=>300 MHz, anchura del pulso o 35°, 32k o 64k de puntos de datos, 1,8 s de retardo y 1600 a 2500 escaneos.

- 5 Se calcularon los ppm de los grupos hidroxilo terminales mediante:

$$\frac{\text{Peso de estándar}}{\text{Peso molecular de estándar}} \times \frac{\text{Integral - OH}}{\text{Integral estándar}} \times 17 \times \frac{1}{\text{peso utilizado de polímero}} \times \frac{4\text{ml}}{100\text{ml}} \times 10^6$$

- 10 Determinación de los grupos terminales metoxi: se añadieron 30 a 50 miligramos de polímero a aproximadamente 1,2 mililitros de cloroformo deuterado o una solución 10:1 de cloroformo deuterado a hexafluoroisopropanol deuterado y se agitó para disolver el polímero. La solución de polímero se transfirió a un tubo de RMN de 5 milímetros y se midió con una frecuencia superior a 400 MHz, anchura de pulso de 90°C, ventana espectral de 15 a -5 ppm, tiempo de adquisición de 2,7 segundos, retardo de reciclado de 20 segundos y un total de 16 escaneos.

- 15 Se obtuvieron las integrales a partir de la región de desplazamiento de los protones aromáticos (línea d base de 7,59 doblete o 7,90 doblete) y la región de desplazamiento del éter de metilo de 3,8-3,85 singulete.

En donde los ppm de -OMe se aproximaron utilizando:

$$\frac{\left( \frac{\text{Integral del metilo}}{3} \times 31,0339 \right)}{\left( \frac{\text{Integral del bifenilo}}{8} \times 400,4464 \right)} \times 1000000$$

Tabla 2.

PCP 0,5% molar						
Ejemplo 1		Carga (g)	% de sólidos	Masa (g)	moles	Eq.
	DCDPS	28,00		28,00	0,09751	1,0000
	Sal BP	88,35	19,862	17,548077	0,07624	0,7819
	Sal BPA	27,85	18,629	5,1881765	0,01906	0,1954
	Sal PCP	2,28	5	0,114	0,00049	0,0050
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2		2	0,01447	0,1484
	HEGCI	5,16	20	1,032	0,00391	0,0401
	ODCB	99,758				

25 Tabla 3.

PCP 1% molar						
Ejemplo 2		Carga (g)	% de sólidos	Masa (g)	moles	Eq.
	BH89	14		14	0,04875	1,0000
	DCDPS	14		14	0,04875	1,0000
	Sal BP	44,154	19,862	8,76986748	0,03810	0,7815
	Sal BPA	13,87	18,51	2,567337	0,00943	0,1934
	Sal PCP	2,28	5	0,114	0,00049	0,0100
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2		2	0,01447	0,2968
	HEGCI	2,57	20	0,514	0,00195	0,0400
ODCB	50,909					

Tabla 4.

PCP 2% molar						
Ejemplo 3		Carga (g)	% de sólidos	Masa (g)	moles	Eq.
	EL10	14,0048		14,0048	0,04877	1,0000
	DCDPS	14,0048		14,0048	0,04877	1,0000
	Sal BP	43,88	19,862	8,7154456	0,03787	0,7764
	Sal BPA	13,8	18,51	2,55438	0,00938	0,1924
	Sal PCP	4,58	5	0,229	0,00098	0,0200
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,04		2	0,01447	0,2967
	HEGCI	4,5352	20	0,90704	0,00344	0,0705
ODCB	54,389					

Tabla 5.

Ejemplo 4	PCP 4% molar					
	EL09	Carga (g)	% de sólidos	Masa (g)	moles	Eq.
	DCDPS	14,0275		14,0275	0,04885	1,0000
	Sal BP	43,68	19,862	8,6757216	0,03769	0,7716
	Sal BPA	13,74	18,51	2,543274	0,00934	0,1912
	Sal PCP	9,19	5	0,4595	0,00196	0,0401
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,1		2,1	0,01447	0,2962
	HEGCI	6,2996	20	1,25992	0,00478	0,0978
ODCB	59,971					

Tabla 6.

5

	Adición de sal BPA (g)	% de sólidos	Masa (g)	moles	Eq.
Ejemplo 1	0,5899	18,629	0,109892	0,00040	0,0041
Ejemplo 2	3,032	18,51	0,561223	0,00206	0,0423
Ejemplo 3	3,2082	18,51	0,593838	0,00218	0,0447
Ejemplo 4	3,7206	18,51	0,688683	0,00253	0,0518

**Ejemplos 5 a 14 (Ejemplos comparativos)**

El propósito de los presentes Ejemplos era evaluar los polímeros de PPSU disponibles comercialmente para su contenido respectivo de cloro y su contenido de grupos terminales y otras propiedades. Se muestran los resultados para todos los ejemplos en las Tablas 7 y 8. Las Tablas 7 y 8, posteriormente, muestran cómo la utilización del fenóxido monofuncional afecta al contenido de cloro del polímero, a la estabilidad del color y a la retención del peso molecular. La Tabla 7 contiene datos para muestras preparadas mediante el procedimiento de análisis 1. La Tabla 8 contiene datos para las muestras preparadas mediante el procedimiento de análisis 2.

15

Tabla 7

Muestras de polímero preparadas mediante el análisis 1 (pastillas en bruto, o polímero en los Ejemplos)								
Polímero	Ejemplo	PM en kilodaltons	PDI	Pol-OH total	OMe total (ppm)	Cl de extracto	Cl total	Cl pol.
PCP al 0,5%	1	55	-	-	-	6632,2	12800	6168
PCP al 1%	2	55	-	8	-	74,7	1300,0	1225
PCP al 2%	3	52,6	2,43	1	-	1621,5	3500,0	1879
PCP al 4%	4	54,9	2,31	0	-	7889,3	6800,0	-1089
BASF P3010	5	50,9	2,70	6	990	4,5	5050	5046
BASF 94956367J0	6	46,9	2,42	8	4518	0	132	132
BASF 86663867J0	7	48,6	2,42	6	4421	0	102	102
BASF Ultrason E 2010 93419267J0	8	42,9	2,52	-	1869	0	1500	1500
Solvay Udel	9	67,3	3,14	0	798	3,2	1700	1697
Solvay M10297T	10	50,7	2,47	9	944	0	3000	3000
Solvay M10082J	11	50,8	2,48	2	1168	2	3120	3118
Solvay 10/27/2007	12	48,3	2,39	1	862	0	3800	3800
Solvay R5100NT AM667	13	50,6	2,44	0	1054	0	3200	3200
Solvay R5800	14	48,2	2,44	4	856	0	3500	3500
Solvay R5000 antiguo	15	50,6	2,43	2	826	0	3100	3100
Solvay R5500 negro	16	53,9	2,46	2	713	0	3200	3200
Solvay M07187T	17	47,1	2,50	9	963	1,9	3100	3098,1
Jida PPSU	18	45,3	2,43	72	0	310	3200	2890
U2 SLT 77-79	19	42,2	2,77	92	-	0	2200	2200

Tabla 8

20

Muestras de polímero preparadas mediante análisis 2 (Veratrol)							
Polímero	Ejemplo	PM KDa (PS eq.)	DI	Cl extracto	Cl total	Cl pol.	
PCP al 0,5%	1	60,8	2,31	130,0	3620,0	3490	
PCP al 1%	2	56,9	2,18	8,0	3050,0	3042	
PCP al 2%	3	55,5	2,08	30,0	2600,0	2570	
PCP al 4%	4	54,7	2,17	60,0	970,0	910	

Muestras de polímero preparadas mediante análisis 2 (Veratrol)						
Polímero	Ejemplo	PM KDa (PS eq.)	DI	Cl extracto	Cl total	Cl pol.
BASF P3010	5	53,6	2,38	9	5300	5291
Solvay M10082J	11	55,3	2,15	0	3100,0	3100
Solvay 10/27/2007	12	52,5	2,10	2	3400	3398
Solvay R5100NT AM667	13	54,7	2,08	3	2780	2777
Solvay R5800	14	52,6	2,14	4	3200	3196
Solvay R5000 antiguo	15	54,0	2,18	10	2440	2430
Solvay R5500 negro	16	53,9	2,46	0	3060,0	3060
Solvay M07187T	17	54,8	2,07	0	3180,0	3180
Jida PPSU	18	52,1	2,17	13,0	2920,0	2907
U2 SLT 77-79	19	45,7	2,46	13	2070	2057

Los resultados demuestran que la utilización del fenóxido monofuncional inesperadamente produce un polímero que presenta una combinación inesperada de bajo contenido de cloro, bajo contenido de grupos terminales hidroxilo y que los materiales preparados en los ejemplos inventivos se encuentran libres de metoxi, lo que implica que resulta posible preparar una poli(aril éter sulfona) sin materiales reactivos que contienen haluro de alquilo. De esta manera, ventajosamente, las unidades poli(aril éter sulfona) de fórmula (I) se encuentran libres de metoxi, lo que implica, en parte, que no resulta necesaria la utilización de cloruro de metilo. Los resultados, tal como se muestra en la figura 1, también demuestran que la utilización de un fenóxido monofuncional resulta útil en el control del peso molecular de la poli(aril éter sulfona). Más particularmente, la figura 1 muestra la relación entre la cantidad de para-cumil-fenol y el peso molecular medio en peso de la poli(aril éter sulfona). Además, la figura 2 demuestra que el para-cumil-fenol reduce la cantidad de cloro en el polímero.

Basándose en estos resultados, de que la poli(aril éter sulfona) de los presentes inventores presenta un contenido relativamente bajo de grupos hidroxilo (un contenido de OH que es superior a 0 e inferior a 50 ppm), los presentes inventores también pueden inferir que el polímero presenta un índice de amarilleamiento que es inferior a 120 tras exponer un artículo realizado en el polímero a una temperatura de 200°C en aire ambiente durante 28 días, y que el polímero presenta un factor de estabilidad térmica superior o igual a 90%.

### Ejemplo 20

El propósito del presente Ejemplo era determinar si la poli(aril éter sulfona) libre de grupos metoxi de los presentes inventores podía prepararse sin sal de bisfenol-A. Se llevaron a cabo polimerizaciones de laboratorio siguiendo el procedimiento siguiente. En una atmósfera de nitrógeno, se cargó un matraz de 250 mililitros de 3 cuellos con 4,4'-dimclorodifenil-sulfona sólida, suspensión al 5% en peso de sal sódica de p-cumil-fenol en o-diclorobenceno, una suspensión de sal disódica de 4,4'-bifenol en o-diclorobenceno, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sólido y o-diclorobenceno seco. Todas las suspensiones se midieron individualmente para el contenido de fenóxido mediante titulación potenciométrica con HCl 0,1 N en MeOH al 50% (v/v)/H<sub>2</sub>O. Se unió adicionalmente al matraz un adaptador de termómetro modificado con septos, una barra de vidrio con cuchilla de Teflón y una trampa de Dean-Stark con tapón de Teflón. Se suministró nitrógeno al matraz a través de una aguja de acero inoxidable a través del septo y el tapón se sustituyó por un condensador enfriado por agua al introducirlo en una campana de humos. Se aportó calor mediante un baño de aceite termostatzado a 200°C y el contenido se secó azeotrópicamente mediante eliminación del o-diclorobenceno hasta que las fracciones de cabeza recogidas suponían menos de 20 ppm de H<sub>2</sub>O según la titulación de Karl-Fischer y hasta alcanzar los sólidos de reacción deseados, típicamente 25% a 28% de polímero. Se añadió lentamente al matraz mediante jeringa a través del septo una solución al 20% en peso de catalizador (cloruro de hexaetilguanidinio) en o-diclorobenceno, típicamente 4% molar con respecto a la diclorodifenilsulfona. Se añadió catalizador adicional en el caso de que la reacción no se iniciase. Tras iniciarse la reacción, se observó una exoterma y un cambio de color y se incrementó inmediatamente el peso molecular.

### RESULTADOS

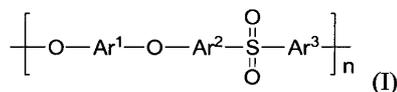
Ejemplo 20	PCP 0,5% molar				
	Carga (g)	% de sólidos	Masa (g)	moles	Eq.
DCDPS	28,00		28,00	0,09751	1,0000
Sal BP	110,44	19,862	21,94	0,0953	0,9777
Sal BPA	0	n.a.	0	0	0
Sal PCP	2,28	5	0,114	0,00049	0,0050
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2		2	0,01447	0,1484
HEGCl	5,16	20	1,032	0,00391	0,0401
ODCB	99,758				

Los resultados de los presentes inventores demuestran que la sal de bisfenol-A no necesita encontrarse presente para producir poli(aril éter sulfona) libre de metoxi.

Aunque la invención ha sido ilustrada y descrita en formas de realización típicas, no se pretende que se encuentre limitada a los datos mostrados, ya que pueden introducirse diversas modificaciones y sustituciones sin apartarse en modo alguno del espíritu de la presente invención.

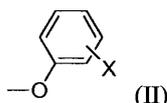
## REIVINDICACIONES

1. Poli(aril éter sulfona) que comprende unas unidades de fórmula (I):



en la que Ar<sup>1</sup> es un grupo aromático C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> divalente, Ar<sup>2</sup> es un grupo aromático C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> divalente, Ar<sup>3</sup> es un grupo aromático C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> divalente y n es superior a 1;

y un grupo terminal de fórmula (II) derivado a partir de un fenóxido monofuncional:



en la que X es un átomo de hidrógeno o un sustituyente orgánico que presenta de 1 a 20 átomos de carbono y en la que el polímero se encuentra exento de metoxi y el polímero presenta un contenido de OH superior a 0 e inferior a 50 ppm, basado en el peso de polímero, una temperatura de transición vítrea de 180 a 290°C como se ha determinado mediante calorimetría de barrido diferencial, un peso molecular medio en peso de 20.000 a 100.000 como se ha determinado mediante cromatografía de permeación en gel utilizando estándares de poliestireno, y un contenido de halógeno superior a 0 e inferior a 3000 ppm.

2. Poli(aril éter sulfona) según la reivindicación 1, en la que la poli(aril éter sulfona) presenta un contenido de halógeno superior a 0 e inferior a 2500 ppm.

3. Poli(aril éter sulfona) según la reivindicación 1, en la que la poli(aril éter sulfona) presenta un contenido de halógeno superior a 0 e inferior a 1500 ppm.

4. Poli(aril éter sulfona) según la reivindicación 1, en la que la poli(aril éter sulfona) presenta un contenido de halógeno superior a 0 e inferior a 900 ppm.

5. Poli(aril éter sulfona) según la reivindicación 1, en la que la poli(aril éter sulfona) presenta un contenido de halógeno superior a 0 e inferior a 500 ppm.

6. Poli(aril éter sulfona) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el fenóxido monofuncional deriva de un fenol monofuncional seleccionado de entre el grupo que consiste en fenol, p-t-butil-fenol, m-t-butil-fenol, 4-hidroxibenzamida, 4-fenoxifenol, 4-hidroxi-N,N-dimetilbenzamida, 4-etilfenol, 4-*tert*-butil-2-metilfenol, 4-(2-fenilpropán-2-il)fenol, (4-hidroxifenil)(fenil)metanona, 4-hidroxibenzoato de metilo, 4-(2,4-dimetilheptán-3-il)fenol, para-cumil fenol, 4-fenil fenol, para-metil fenol, para-nonilfenoles, o-t-butil fenol, ésteres de ácido hidroxibenzoico y combinaciones de los mismos.

7. Poli(aril éter sulfona) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el grupo terminal de fórmula (II) se encuentra presente en una cantidad de 1% molar a 10% molar, sobre la base de los grupos sulfona (SO<sub>2</sub>) en el polímero.

8. Poli(aril éter sulfona) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el fenóxido monofuncional deriva de un fenol monofuncional seleccionado de entre el grupo que consiste en fenol, para-cumil fenol, 4-fenil fenol y combinaciones de los mismos.

9. Poli(aril éter sulfona) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que un artículo realizado a partir de la poli(aril éter sulfona) presenta además un índice de amarilleamiento que es inferior a 120 tras exponer un artículo realizado a partir del polímero a una temperatura que es de 200°C en aire ambiente durante 28 días; y el polímero presenta un factor de estabilidad térmica superior o igual a 90%.

10. Procedimiento para preparar la poli(aril éter sulfona) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende

hacer reaccionar por lo menos un compuesto bishidroxi aromático con una mezcla acuosa de hidróxido de metal alcalino, formando así una sal bis del compuesto bishidroxi aromático;

secar la sal bis del compuesto bishidroxi aromático, formando así una sal bis seca del compuesto bishidroxi aromático;

hacer reaccionar la sal bis seca del compuesto bishidroxi aromático con por lo menos una dihalodiaril sulfona en presencia de un solvente orgánico, un carbonato de metal alcalino y un catalizador de transferencia de fases formando así la poli(aril éter sulfona);

5 en el que se añade un fenóxido monofuncional durante el procedimiento en una cantidad suficiente para dar lugar a una poli(aril éter sulfona) que presenta un contenido de halógeno inferior a 3000 partes por millón, basado en el peso de poli(aril éter sulfona).

10 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la sal bis del compuesto bishidroxi aromático se seca antes de que sea añadido el catalizador de transferencia de fases.

15 12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que el fenóxido monofuncional se añade *in situ* cuando dicho por lo menos un compuesto bishidroxi aromático reacciona con la mezcla acuosa de hidróxido de metal alcalino, antes de la formación de la sal bis del compuesto bishidroxi aromático.

13. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que el fenóxido monofuncional se añade después de formarse la poli(aril éter sulfona).

20 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que la sal bis seca del compuesto bishidroxi aromático reacciona con por lo menos una dihalodiaril sulfona en presencia de un solvente orgánico bajo unas condiciones en las que la mezcla de solvente-polímero presenta un % de sólidos que es superior a 0 e inferior a 25% en peso, sobre la base del peso total del polímero y la mezcla de solventes, y la reacción se produce a una temperatura de 170 a 185°C.

25

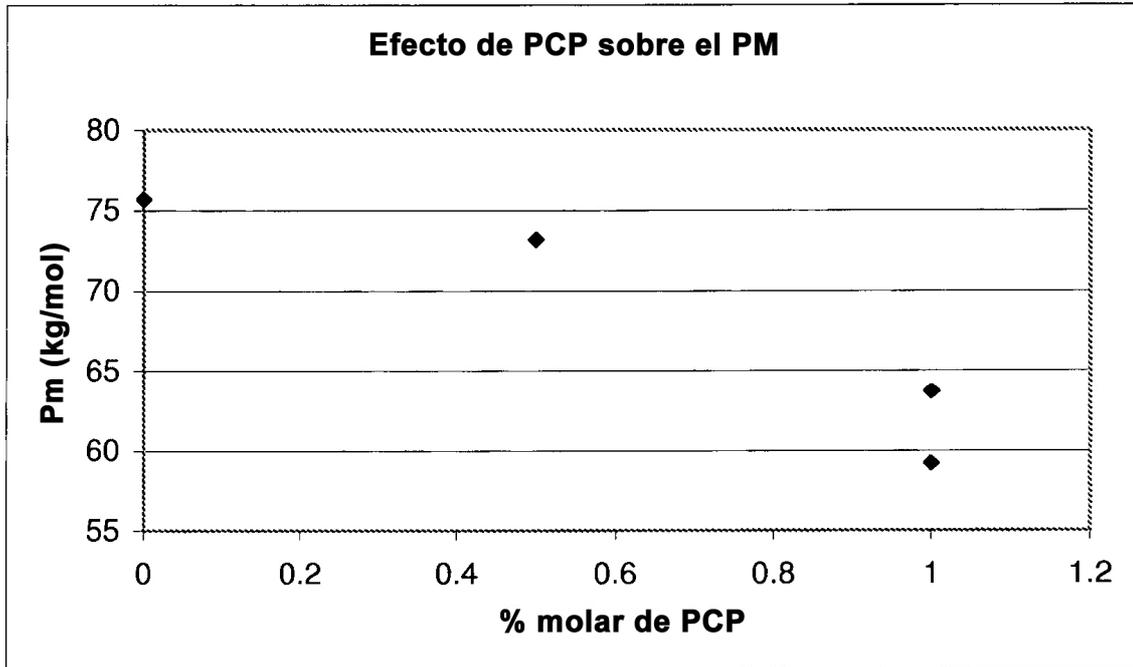


Fig. 1

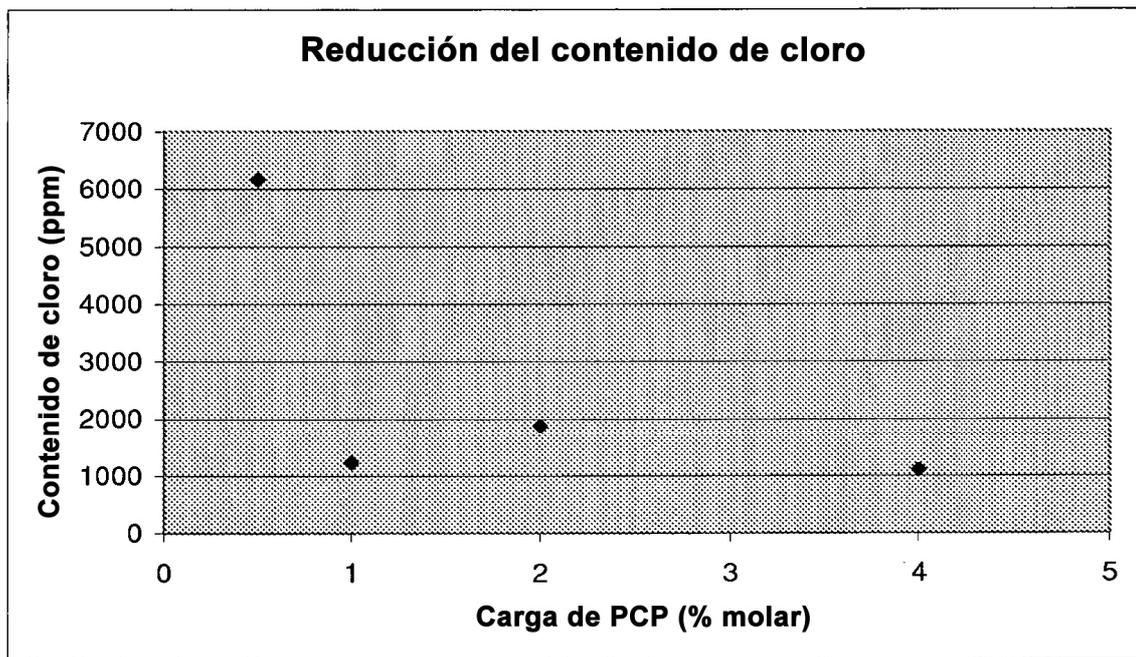


Fig. 2