



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 654 252

(51) Int. CI.:

C08G 75/23 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 13.06.2007 PCT/EP2007/055797

(87) Fecha y número de publicación internacional: 27.12.2007 WO07147759

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 13.06.2007 E 07730108 (3)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 27.09.2017 EP 2035484

(54) Título: Procedimiento para la preparación de polisulfonas y polietersulfonas con Indice de Amarillez reducido

(30) Prioridad:

22.06.2006 EP 06115900

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 12.02.2018

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%) Carl-Bosch-Strasse 38 67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

DIENES, CHRISTIAN; KRÜGER, MARCO; MÜSSIG, STEFAN; ERBES, JÖRG; STAMMER, ACHIM; WEBER, MARTIN; WASSMER, KARL-HEINZ Y LANGE, GERHARD

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de polisulfonas y polietersulfonas con Indice de Amarillez reducido

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polisulfonas con un Indice de Amarillez de acuerdo con DIN 6167 inferior a 19 y polietersulfonas con un Indice de Amarillez de acuerdo con DIN 6167 inferior a 30.

Las polietersulfonas y polisulfonas pertenecen al grupo de los termoplásticos de elevado desempeño y se distinguen por elevada estabilidad al moldeo en caliente, buenas propiedades mecánicas e inherente adversidad a la llama (E.M. Koch, H.-M. Walter, Kunststoffe 80 (1990) 1146; E. Döring, Kunststoffe 80, (1990) 1149). Debido a su buena compatibilidad biológica, las polietersulfonas y polisulfonas son usadas también como material para la fabricación de membranas para diálisis (S. Savariar, G.S. Underwood, E.M. Dickinson, P.J. Schielke, A.S. Hay, Desalination 144 (2002) 15).

Comúnmente, la preparación de las polietersulfonas y polisulfonas ocurre mediante policondensación de elementos estructurales monoméricos adecuados en solventes apróticos dipolares a elevada temperatura (R.N. Johnson et.al., J.Polym. Sci. A-1 5 (1967) 2375, J.E. McGrath et.al., Polymer 25 (1984) 1827).

Por ejemplo en los documentos US 4 870 153 , EP 113 112, EP-A 297 363 y EP-A 135 130 se describe la preparación de las poliarilenetersulfonas a partir de bishalogenosulfonas aromáticas adecuadas y bisfenoles aromáticos adecuados o sus sales en presencia de por lo menos un carbonato o hidrogenocarbonato de metal alcalino o de amonio en un solvente aprótico.

Todos estos procedimientos descritos en la literatura suministran polietersulfonas y polisulfonas, que respecto a sus propiedades ópticas no son totalmente satisfactorias. De este modo, los procedimientos de la literatura conocidos conducen a productos con un Indice de Amarillez de acuerdo con DIN 6167 insatisfactoriamente elevado, mayor a 30. Además, los productos conocidos de la literatura exhiben una transmisión, medida de acuerdo con ASTM D 1003 inferior a 85% y una turbidez, medida de acuerdo con el mismo procedimiento, claramente inferior a 3%.

De acuerdo con ello, la presente invención basó el objetivo en encontrar un procedimiento para la preparación de polietersulfonas y polisulfonas mejoradas, que no exhiban las desventajas mencionadas anteriormente.

De modo sorprendente el objetivo fue logrado mediante la ejecución de la polimerización en solventes básicos apróticos, usando un agitador de transmisión positiva, que tiene una muy leve separación de la pared.

Por ejemplo en los documentos US 4 870 153, EP 113 112, EP-A 297 363, EP 347 669 y EP-A 135 130, sobre los cuales se hace expresa referencia en este pasaje, se describe detalladamente la polimerización en presencia de dado el caso un carbonato o hidrogenocarbonato de metal alcalino o de amonio y un solvente aprótico. En particular estos documentos pueden citar por ejemplo productos de partida, catalizadores y solventes adecuados, relaciones adecuadas de cantidades de sustancias partícipes y tiempos y parámetros de reacción adecuados como temperaturas o presiones de reacción así como métodos adecuados de procesamiento. Como agitadores durante la polimerización se usan en los pasajes de literatura mencionados anteriormente, mayormente agitadores de barra cruzada o agitadores de hélice con deflectores, que no son de transmisión positiva ni tienen una leve separación con la pared. Si se requiere, para el procesamiento de las masas de polimerización se usan agitadores de ancla con parcialmente poca separación a la pared, como se describe por ejemplo en el documento EP 937749.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, durante la polimerización se usan agitadores de transmisión positiva que tienen una muy leve separación de la pared. Como agitadores de transmisión positiva que tienen una muy leve separación de la pared pueden usarse por ejemplo agitadores de ancla, que preferiblemente están entrelazados, es decir exhiben hojas de agitación conectadas. Por ejemplo, pueden usarse los agitadores de bobina descritos por M. Zlokarnik en Rührtechnik-Theorie und Praxis, 1999, p. 6. En particular, se prefiere el uso de los denominados agitadores Seba o agitadores Paravisc de la compañía Ekato - como se describen por ejemplo en los documentos DE 4219 733, G 9208095.2, G 9208094.4 y G 9208096.0 y Handbuch der Rührtechnik, 2ª edición 2000, p. 85. De acuerdo con la invención se usan agitadores de transmisión positiva con d/D > 0.9.

El uso de agitadores de transmisión positiva y con muy poca separación de la pared en el procedimiento de acuerdo con la invención conduce no sólo al mejoramiento descrito de las propiedades de las polietersulfonas y polisulfonas. Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención radica en el acortamiento del tiempo de reacción y la posibilidad de conducir la reacción de manera más concentrada. El procedimiento de acuerdo con la invención se distingue por una alta economía de tratamiento y capacidad de proceso.

Ejemplos

5

10

25

30

35

40

45

50

a) Preparación de la polisulfona o polietersulfona

En un reactor de 4L con termómetro interior, tubería de conducción de gas, enfriador de reflujo con separador de agua se colocaron previamente los monómeros secos, 1) diclorodifenilsulfona y bisfenol A o 2) diclorodifenilsulfona y dihidroxidifenilsulfona en cantidades equimolares junto con carbonato de potasio seco bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron bajo agitación en N-metilpirrolidona (NMP) y se calentó a 190 °C. Se separó por destilación el agua de reacción y durante la reacción se mantuvo constante el nivel de llenado mediante adición de NMP. Se interrumpió la reacción mediante dilución con NMP fría, a continuación se introdujo (45 minutos) en la carga cloruro de metilo (10 l/h) a 140°C por 45 minutos. Después de ello se introdujo nitrógeno (20 l/h) y se enfrió la carga. Se separó por filtración el cloruro de potasio formado y se precipitó en agua la solución de polímero. Se evaluó la viscosidad del polímero con el número de viscosidad (VZ / ml/g). Se determinó el número de viscosidad de las polietersulfonas y polisulfonas en solución al 1 % de NMP a 25°C.

b) Fabricación y propiedades ópticas de los cuerpos moldeados

5

10

15

30

Para la evaluación de las propiedades ópticas de los productos se fabricaron cuerpos de muestra moldeados por inyección (discos redondos, diámetro de 60 mm, espesor de 2 mm) a una temperatura de masa de 310°C (para PSU) o 350°C (para PES) y una temperatura de herramienta de 140°C. La medición de la transmisión y turbidez (niebla) ocurrió de acuerdo con ASTM D 1003, el color propio de los productos fue determinado en virtud del Indice de Amarillez (YI) de acuerdo con DIN 6167.

En la tabla 1 se listan los resultados de las pruebas relacionadas con polisulfona PSU. En la tabla 2 se listan los resultados de las pruebas relacionadas con polietersulfona PES.

Tabla 1: Ensayos de polimerización PSU con diferentes agitadores

Ensayo	1	2	V3	V4
Agitador:	Agitador de ancla entrelazada	Paravisc**	Barra cruzada/deflector	Agitador de hélice
FG*	60%	60%	60%	60%
Tiempo de finalización (horas)	5	5	5	9
VZ [ml/g]	62	63	59	63
Transmisión [%]	89	88	86	84
Niebla [%]	1,5	1,5	3	4,5
YI	14	13	19	26

^{20 *):} El contenido de sólidos (FG) se define como la masa de los sólidos (monómeros y carbonato de potasio) respecto a la masa de la totalidad de la carga.

25 En todos los ensayos el rendimiento fue mayor a 98 % frente a la teoría.

Tabla 2: Ensayos de polimerización de PES con diferentes agitadores

Ensayo	5	6	V7	V8
Agitador:	Agitador de ancla entrelazada	Paravisc	Barra cruzada/deflector	Agitador de hélice
FG*	55%	55%	55%	55%
Tiempo de finalización (horas)	7	7	7	13
VZ [ml/g]	75	77	68	76
Transmisión [%]	86	85	84	81
Niebla [%]	2,5	2,5	4,5	7
YI	23	24	31	41

El agitador Paravisc y agitador de ancla entrelazada son agitadores de transmisión positiva y con muy poca separación de la pared (véanse ejemplos 5 y 6), los restantes no (véanse ejemplos de comparación V7 y V8).

En todos los ensayos el rendimiento fue mayor a 98 % frente a la teoría.

^{**)} Agitador Paravisc, Ekato, Handbuch der Rührtechnik, 2a edición 2000, p.85. El agitador Paravisc y agitador de ancla entrelazada son agitadores de transmisión positiva y con muy poca separación de la pared (véanse ejemplos 1 y 2), los restantes no (véanse ejemplos de comparación V3 y V4).

REIVINDICACIONES

- 1. Procedimiento para la preparación de polisulfonas con un Indice de Amarillez de acuerdo con DIN 6167 inferior a 19 y polietersulfonas con un Indice de Amarillez de acuerdo con DIN 6167 inferior a 30, caracterizado porque la polimerización es ejecutada en solventes básicos, apróticos usando un agitador de transmisión positiva y con muy poca separación de la pared con d/D > 0.9.
- 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como solvente se usa NMP, NEP, Sulfolan, DMF, DMAC y/o DMSO.
- 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como agitador se usa un agitador de ancla con deflector.
- 10 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque se usa un agitador de ancla entrelazada.

5

- 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como agitador se usa un agitador Seba.
- 6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la transmisión de acuerdo con ASTM D 1003 es mayor o igual a 85%.
- 7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la turbidez de acuerdo con ASTM D 1003 es inferior a 3 %.