

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 359**

51 Int. Cl.:

C08G 75/23 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.08.2010 PCT/EP2010/061924**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.02.2011 WO11020823**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2010 E 10742832 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 2467415**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polímeros de polibifenilsulfona bajos en halógenos**

30 Prioridad:

20.08.2009 EP 09168231

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

28.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WEBER, MARTIN;
MALETZKO, CHRISTIAN;
LANGE, GERHARD;
ERBES, JÖRG;
DIETRICH, MATTHIAS;
INCHAURRONDO, NICOLAS y
SIGWART, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 763 359 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

Procedimiento para la preparación de polímeros de polibifenilsulfona bajos en halógenos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros de polibifenilsulfona bajos en halógenos, los polímeros de polibifenilsulfona así obtenibles con un contenido de halógeno ligado al polímero inferior a 400 ppm, masas termoplásticas para moldeo que contienen los mencionados polímeros de polibifenilsulfona y su uso para la fabricación de artículos moldeados, fibras, películas, membranas o espumas.

Los polímeros de polibifenilsulfona pertenecen al grupo de los poliarilenéteres y con ello a la clase de los termoplásticos de alto desempeño. Aparte de la elevada estabilidad al moldeo en caliente, los polímeros de polibifenilsulfona exhiben una sobresaliente resiliencia y excelente comportamiento frente al fuego.

10 La preparación de polímeros de polibifenilsulfona es conocida por ejemplo a partir del documento DE 1957091, el documento EP 000361 y el documento EP 0 347 669. El documento WO 2000/018824 divulga un procedimiento para la preparación de polímeros de polibifenilsulfona con una baja fracción de oligómeros cíclicos. El documento EP 1272547 describe polímeros de polibifenilsulfona con color propio particularmente bajo, obtenidos mediante condensación de los monómeros 4,4'-dihidroxibifenilo y 4,4'-diclorodifenilsulfona en presencia de potasa de partícula
15 fina. Usualmente, en el estado de la técnica los reactivos son usados en cantidades equimolares.

Sin embargo, el contenido de halógeno unido al polímero, resultante de los procedimientos conocidos, en particular cloro en los polímeros de polibifenilsulfona, es muy elevado para muchas aplicaciones y frecuentemente no satisface requerimientos de protección contra el fuego. Para aplicaciones en el ámbito de la electrónica como por ejemplo interruptores, carcasas, láminas, frecuentemente se requieren muy bajos contenidos de cloro. Además,
20 frecuentemente el color propio de los polímeros de polibifenilsulfona obtenibles de acuerdo con el estado de la técnica, no es satisfactorio. Con ello, los polímeros de polibifenilsulfona con color propio particularmente bajo serían deseables. Los polímeros de polibifenilsulfona conocidos a partir del estado de la técnica exhiben además en muchos casos una insuficiente elongación de ruptura.

A partir de J.E. McGrath et. al., Polymer 25 (1984), 1827 el experto sabe cómo puede controlarse el peso molecular en la condensación de poliarilensulfonas a base de bisfenol-A. Los poliarilenéteres comerciales como por ejemplo Sumika Excel® exhiben predominantemente grupos cloro terminales. Hasta ahora no se conoce un procedimiento para la preparación de polímeros de polibifenilsulfona, usando un exceso del compuesto aromático dihidroxilado y en presencia de agua y/o un hidróxido metálico.

El documento US 4 794 155 A describe un polímero de polibifenilsulfona, que contiene obligatoriamente grupos de activación y que no depende del uso de monómeros que tienen cloro.
30

El documento EP 0 106 023 A describe polímeros de polibifenilo, que exhiben obligatoriamente grupos insaturados de bloqueo terminal.

El documento DE 27 109 305 A1 describe polímeros de polibifenilo, que están bloqueados de modo terminal con silano.

35 Los polímeros de polibifenilsulfona de la presente invención obtenibles mediante el procedimiento, no deberían exhibir las desventajas mencionadas anteriormente o exhibirlas en baja medida. En particular fue un objetivo de la presente invención suministrar un procedimiento para la preparación de polímeros de polibifenilsulfona, que haga posible su preparación con buen control el peso molecular. Los polímeros de polibifenilsulfona deberían además exhibir también una baja viscosidad para baja tasa de cizallamiento y en particular fluir bien en una herramienta de
40 moldeo.

El objetivo de la presente invención consistió en particular en preparar polímeros de polibifenilsulfona, que exhiben propiedades mecánicas superiores, contiene una baja fracción de halógeno unido al polímero, en particular cloro y además exhiben una fracción de solvente residual reducida frente al estado de la técnica. Los polímeros de polibifenilsulfona deberían además exhibir un bajo color propio.

45 El presente objetivo es logrado mediante un procedimiento para la preparación de polímeros de polibifenilsulfona, que comprende

(a) la preparación de los componentes (a1) consistente en por lo menos un compuesto aromático dihidroxilado y (a2) consistente en por lo menos un compuesto aromático de sulfona con dos sustituyentes halógeno, en el que el componente (a1) comprende 4,4'-dihidroxibifenilo y a continuación

50 (b) la reacción del componente (a2) con un exceso molar del componente (a1) en un solvente, usando carbonatos de metal alcalino como base, en el que durante o después de la reacción, se añade agua y/o un hidróxido metálico.

Hasta ahora, a partir del estado de la técnica no son conocidos polímeros de polibifenilsulfona con un contenido de halógeno ligado al polímero, en particular cloro, inferior a 400 ppm y por lo menos 10 ppm, obtenibles de acuerdo con este procedimiento.

5 De las reivindicaciones y la siguiente descripción se toman formas preferidas de realización. Las combinaciones de formas preferidas de realización no abandonan el marco de la presente invención, en particular en términos de combinaciones de formas preferidas de realización de las etapas (a) y (b) citadas a continuación.

Etapa (a)

10 La preparación de los componentes (a1) consistente en por lo menos un compuesto aromático dihidroxilado y (a2) consistente en por lo menos un compuesto aromático de sulfona con dos sustituyentes halógeno, en el que el componente (a1) comprende 4,4'-dihidroxibifenilo, ocurre de acuerdo con la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención.

15 Bajo polímeros de polibifenilsulfona deberían entenderse poliarilenetersulfonas, que comprenden 4,4'-dihidroxibifenilo como unidad monomérica. En consecuencia, el concepto de polímero de polibifenilsulfona comprende entre otros, homo- y copolímeros de polibifenilsulfona. Se entiende por poliarilenetersulfonas a los polímeros en los cuales unidades arileno están enlazadas mediante puentes de oxígeno así como de sulfona. Un polímero de polibifenilsulfona que está constituido exclusivamente por las unidades monoméricas 4,4'-dihalogenodifenilsulfona y 4,4'-dihidroxibifenilo, es denominado como polibifenilsulfona (PPSU).

20 En el marco de la presente invención, para la caracterización de la estructura de los polímeros de polibifenilsulfona, se hace referencia a las unidades monoméricas usadas. Para el experto es evidente, que las unidades monoméricas están presentes en el polímero en forma transformada y que la reacción de las unidades monoméricas ocurre mediante policondensación aromática nucleofílica, con escisión numérica de una unidad de halogenuro de hidrógeno como grupo saliente. En consecuencia, la estructura del polímero resultante es independiente del tipo exacto del grupo saliente.

25 De acuerdo con la invención, el componente (a1) consiste en por lo menos un compuesto aromático dihidroxilado y comprende 4,4'-dihidroxibifenilo. Además, el componente (a1) puede comprender en particular los siguientes compuestos:

- dihidroxibencenos, en particular hidroquinona y resorcinol;
- dihidroxinaftalenos, en particular 1,5-dihidroxinaftaleno, 1,6- dihidroxinaftaleno, 1,7- dihidroxinaftaleno, y 2,7-dihidroxinaftaleno;
- 30 - otros dihidroxibifenilos diferentes 4,4'- dihidroxibifenilo, en particular 2,2'-dihidroxibifenilo;
- bisfeniléter, en particular bis(4-hidroxifenil)éter y bis(2-hidroxifenil)éter;
- bisfenilpropanos, en particular 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)propano, y 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano;
- bisfenilmetanos, en particular bis(4-hidroxifenil)metano
- 35 - bisfenilciclohexanos, en particular bis(4-hidroxifenil)-2,2,4-trimetilciclohexano;
- bisfenilsulfonas, en particular bis(4-hidroxifenil)sulfona;
- bisfenilsulfuros, en particular bis(4-hidroxifenil)sulfuro;
- bisfenilcetonas, en particular bis(4-hidroxifenil)cetona;
- bisfenilhexafluoropropanos, en particular 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)hexafluoropropano; y
- 40 - bisfenilfluorenos, en particular 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno.

Preferiblemente, el componente (a1) contiene por lo menos 50, en particular por lo menos 60, de modo particular preferiblemente por lo menos 80 % en peso de 4,4'-dihidroxibifenilo. De modo muy particular preferiblemente el componente (a1) es 4,4'-dihidroxibifenilo.

45 En el marco del componente (a2) son conocidos básicamente por el experto compuestos aromáticos adecuados de sulfona con dos sustituyentes de halógeno. Los compuestos (a2) preferidos son en particular dihalogenodifenilsulfonas como 4,4'-diclorodifenilsulfona, 4,4'-difluorodifenilsulfona, 4,4'-dibromodifenilsulfona, bis(2-

clorofenil)sulfonas, 2,2'-diclorodifenilsulfona y 2,2'-difluorodifenilsulfona. Se prefieren de modo muy particular 4,4'-diclorodifenilsulfona y 4,4'-difluorodifenilsulfona. De modo muy particular se prefiere 4,4'-diclorodifenilsulfona.

En particular se prefiere la reacción de 4,4'-dihidroxibifenilo como componente (a1) y 4,4'-dihalogendifenilsulfona como componente (a2), de la cual resulta polibifenilsulfona (PPSU) como producto.

5 Etapa (b)

De acuerdo con la presente invención, el procedimiento para la preparación de polímeros de polibifenilsulfona comprende la reacción del componente (a2) con un exceso molar del componente (a1) en un solvente, en la que después de la reacción de los componentes (a1) y (a2) se añade agua y/o un hidróxido metálico.

10 En lo sucesivo, se hace referencia al agua y/o hidróxido metálico mencionados, en general como "fuentes de hidróxido".

El uso de un exceso del componente (a1) en combinación con el uso de la fuente de hidróxido contribuye a, asociado con la adición de la fuente de hidróxido para elevados rendimientos, reducir el contenido de halógeno, en particular cloro, unido al polímero.

15 La reacción de los componentes (a1) y (a2) hasta dar un polímero de polibifenilsulfona es de por sí conocida por los expertos, respecto a la temperatura, el solvente y el tiempo de duración. La reacción de los compuestos (a1) y (a2) de partida es ejecutada a una temperatura de 80 a 250°C, preferiblemente 100 a 220°C, en la que el límite superior de la temperatura está limitado por el punto de ebullición del solvente. Preferiblemente la reacción ocurre en un intervalo de tiempo de 2 a 12 h, en particular de 3 a 8 h.

20 La relación molar de los componentes (a1) a (a2) es preferiblemente de 1,005 a 1,2, en particular de 1,005 a 1,1. En una forma de realización preferida de modo particular, la relación molar de los componentes (a1) a (a2) es de 1,005 a 1,08, en particular de 1,01 a 1,05, de modo muy particular preferiblemente de 1,015 a 1,04. Mediante ella se modula y controla de manera particularmente efectiva el peso molecular, con simultáneo efecto ventajoso sobre el contenido resultante de halógeno, en particular cloro, unido al polímero.

25 La fuente de hidróxido, es decir agua, hidróxido metálico o una mezcla de agua e hidróxido metálico es añadida preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso, en particular en una cantidad de 0,5 a 6 partes en peso, de modo particular preferiblemente en una cantidad de 1 a 5 partes en peso, referida a 100 partes en peso de los componentes (a1) y (a2).

30 Como fuentes de hidróxido entran en consideración en particular agua, hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinotérreos así como sus mezclas y/o soluciones acuosas. Son fuentes preferidas de hidróxido agua e hidróxidos de metales alcalinos. Los hidróxidos preferidos de metales alcalinos son LiOH, NaOH y KOH. Las soluciones acuosas de los hidróxidos metálicos mencionados anteriormente, en particular soluciones acuosas de los hidróxidos de metales alcalinos mencionados anteriormente, son preferidas de modo particular. Con ello, es de particular ventaja cuando la fuente de hidróxido comprende hidróxidos de metales alcalinos, en particular LiOH, NaOH y/o KOH.

35 La adición de la fuente de hidróxido puede ocurrir mediante diferentes procedimientos. Preferiblemente la adición ocurre en forma diluida, en la que la cantidad que va a ser añadida de la fuente de hidróxido esta disuelta preferiblemente en el mismo solvente en el que se ejecuta la reacción.

40 El momento de la adición de la fuente de hidróxido puede así mismo variar. De acuerdo con la invención, la reacción comienza primero sin la presencia de la fuente de hidróxido. Con ello, de acuerdo con la etapa (b) se ejecuta primero la reacción en el solvente y a continuación se añade la fuente de hidróxido, de modo que después de la reacción de los componentes (a1) y (a2) está presente la fuente de hidróxido.

45 Al respecto, de acuerdo con la invención, la reacción durante la cual procede la policondensación, está esencialmente concluida en el momento de la adición de la fuente de hidróxido. En este caso, la adición de agua y/o hidróxidos metálicos ocurre a continuación de la reacción de los componentes (a1) y (a2), es decir a continuación de la policondensación. Mediante esta variante de ejecución se evita de manera efectiva una reducción del peso molecular.

Se entiende por reacción de los componentes (a1) y (a2), la policondensación con formación de un polímero de polibifenilsulfona.

50 La adición de la fuente de hidróxido ocurre preferiblemente en un rendimiento de por lo menos 90%, en particular por lo menos 95%, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 98%. En el marco de la presente invención, el rendimiento es básicamente la fracción molar de los grupos halógeno que han reaccionado del componente (a2) en

relación con la cantidad total de los grupos halógeno que han reaccionado y que no han reaccionado del componente (a2). Para los rendimientos mencionados anteriormente, la policondensación está esencialmente concluida. La temperatura durante la otra reacción (posreacción) es preferiblemente de 100 a 200°C, en particular de 130°C a 180°C. El experto elige la temperatura exacta de la posreacción, dependiendo del solvente elegido.

5 Para la presente invención es ventajoso elegir las condiciones de reacción, de modo que al final de la etapa (b) el rendimiento es por lo menos 95 %, de modo particular preferiblemente por lo menos 98 %, en particular por lo menos 99 %. El producto final exhibe una distribución de peso molecular más o menos amplia, dado el caso incluyendo los oligómeros, en el que los grupos terminales representan grupos halógeno o hidroxilo, o bien en el caso de la posreacción representan grupos alquil- o ariloxi, y corresponden aritméticamente al rendimiento que se desvía de 100 %.

10 En una forma preferida de realización, inmediatamente antes, simultáneamente o inmediatamente a continuación de la adición de la fuente de hidróxido, se disminuye la temperatura, de modo particular preferiblemente en 15 a 80°C, en particular en 20 a 45°C frente a la temperatura en la reacción de los componentes (a1) y (a2), es decir la temperatura durante la policondensación. La temperatura de la mezcla de reacción puede ser disminuida de manera efectiva, en lo cual se añade la fuente de hidróxido diluida con una cantidad adecuada de solvente, el cual exhibe una temperatura baja, en particular temperatura ambiente.

15 La duración de la posreacción después de la adición de la fuente de hidróxido puede variar en un intervalo amplio. Usualmente, la duración de la posreacción con la fuente de hidróxido es de 15 minutos a 8 horas, en particular de 30 minutos a 4 horas, de modo particular preferiblemente de 1 a 3 horas.

20 Sin desear limitación, la idea consiste en que la adición de acuerdo con la invención de la fuente de hidróxido cause una sustitución del grupo terminal halógeno, con disminución de la fracción de halógeno, en particular cloro, unida al polímero.

25 De acuerdo con la presente invención, la reacción de los componentes (a1) y (a2) ocurre en un solvente. Los solventes preferidos son solventes polares apróticos. Al respecto, los solventes adecuados exhiben un punto de ebullición en el intervalo de 80 a 320°C, en particular 100 a 280°C, preferiblemente de 150 a 250°C. Los solventes apróticos polares adecuados son en particular éteres, ésteres, cetonas, hidrocarburos halogenados de modo asimétrico de alto punto de ebullición, anisol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, N-etil-2-pirrolidona y N-metil-2-pirrolidona (N-metilpirrolidona, NMP), así como mezclas de los solventes mencionados anteriormente.

30 Se encontró de manera sorprendente que se obtiene un contenido particularmente bajo de halógeno, en particular cloro, unido al polímero cuando como solvente se usa uno tal, que comprende N-metilpirrolidona. Como solventes se prefieren de modo muy particular N-metilpirrolidona. La N-metilpirrolidona contribuye simultáneamente a un elevado rendimiento de los componentes (a1) y (a2) puesto que transcurre de manera particularmente eficiente la reacción de los monómeros que se usan de acuerdo con la invención.

35 La reacción de los componentes (a1) y (a2) ocurre preferiblemente en presencia de una base (B), para elevar la reactividad respecto a los sustituyentes halógeno de los compuestos (a2) de partida. Se prefiere preparar sus sales de disodio o dipotasio, partiendo de los compuestos (a1) aromáticos dihidroxilados mencionados anteriormente, mediante adición de una base (B) y llevar a reacción con el componente (a2). Las bases (B) adecuadas son conocidas por los expertos.

40 Son bases (B) los carbonatos de metales alcalinos. La combinación del uso de carbonatos de metales alcalinos como base (B) y la ejecución de acuerdo con las reivindicaciones del procedimiento, conduce a propiedades particularmente convenientes respecto al color propio, propiedades mecánicas y contenido de halógeno, en particular cloro, unido al polímero.

45 Preferiblemente las bases son anhidras. Son bases adecuadas en particular carbonato anhidro de metal alcalino, preferiblemente carbonato de sodio, potasio o calcio o mezclas de ellos, en los que se prefiere de modo muy particular carbonato de potasio, en particular carbonato de potasio con un promedio ponderado en volumen del tamaño de partícula, inferior a 150 micrómetros, determinado con un aparato de medición de tamaño de partícula, en una suspensión en una mezcla de clorobenceno/sulfolano (fracción de peso 60/40). Una combinación preferida de modo particular es N-metil-2-pirrolidona como solvente y carbonato de potasio anhidro como base (B).

50 Se ha expuesto como ventajoso además, en el marco de la etapa (b) ajustar la cantidad de polímero de polibifenilsulfona, referido al peso total de la mezcla de polímero de polibifenilsulfona y solvente, de 10 a 70 % en peso, preferiblemente de 15 a 50 % en peso.

En una forma preferida de realización, durante o después de la reacción de acuerdo con la etapa (b), como componente (a3) se añade por lo menos un compuesto aromático orgánico de monoclora.

Sin desear limitación, la idea consiste en que el compuesto aromático orgánico de monoclora actúe como regulador de cadena. Preferiblemente, en el marco de la reacción en la etapa (b) el compuesto aromático orgánico de monoclora exhibe una reactividad similar a la del componente (a2).

- 5 Preferiblemente el componente (a3) es una monoclorosulfona aromática, en particular 4-monoclorodifenilsulfona. En una forma preferida de realización, se compensa el exceso del componente (a1) mediante el compuesto (a3) orgánico de monoclora, el cual contiene un grupo cloro reactivo bajo las condiciones de la reacción de los componentes (a1) y (a2).

10 La cantidad molar del componente (a3) es elegida preferiblemente de modo que el doble del exceso de la cantidad molar del componente (a1) respecto a la cantidad molar del componente (a2) en relación con la cantidad molar del componente (a3) es de 0,98 a 1,02, en particular de 0,99 a 1,01. De acuerdo con ello $2 \cdot ((a1) - (a2)) / (a3)$ es preferiblemente de 0,98 a 1,02, en particular de 0,99 a 1,01, en los que (a1), (a2) y (a3) reflejan las cantidades molares de los respectivos componentes. Al respecto, el doble de la relación $((a1) - (a2)) / (a3)$ es preferiblemente 1.

15 En otra forma preferida de realización, que puede estar ligada de manera ventajosa con las formas de realización mencionadas anteriormente, a continuación de la etapa (b) de acuerdo con la etapa (c) ocurre una reacción con por lo menos un compuesto alifático orgánico de halógeno. Mediante ello reaccionan adicionalmente grupos hidroxilo terminales reactivos, se estabiliza el polímero y así se impide entre otros una construcción adicional de la cadena de polímero en el marco del procesamiento adicional.

20 Los compuestos alifáticos orgánicos de halógeno preferidos son halogenuros de alquilo, en particular cloruros de alquilo, con grupos alquilo lineales o ramificados con de 1 a 10 átomos de carbono, en particular cloruros de alquilo primarios, de modo particular preferiblemente halogenuros de metilo, en particular cloruro de metilo.

25 La reacción de acuerdo con la etapa (c) es ejecutada preferiblemente a una temperatura de 90° a 160°C, en particular de 100°C a 150°C. La duración en tiempo puede variar en un amplio intervalo y es usualmente de por lo menos 5 minutos, en particular por lo menos 15 minutos. Preferiblemente la duración de la reacción de acuerdo con la etapa (c) es de 15 minutos a 8 horas, en particular de 30 minutos a 4 horas.

30 La adición del compuesto alifático orgánico de halógeno puede ocurrir por diferentes procedimientos. Además, la adición del compuesto alifático orgánico de halógeno puede ocurrir de manera estequiométrica o en exceso, en lo cual el exceso puede ser por ejemplo de hasta 5 veces. En otra forma preferida de realización, la adición del compuesto alifático orgánico de halógeno ocurre de manera continua, en particular mediante alimentación continua como corriente de gas.

Ha probado ser ventajoso, a continuación de la etapa (b) o etapa (c), ejecutar una filtración de la solución de polímero. Mediante ello se elimina la fracción de sal formada en la policondensación así como cuerpos de gel eventualmente formados.

Polímeros de polibifenilsulfona

35 Otro objetivo de la presente invención son polímeros de polibifenilsulfona, que son obtenibles de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, con un contenido de halógeno, en particular cloro, unido al polímero menor a 400 ppm, en particular menor a 300 ppm, de modo particular preferiblemente menor a 200 ppm.

40 Los polímeros de polibifenilsulfona obtenibles de acuerdo con la invención exhiben un contenido de halógeno, en particular cloro, unido al polímero menor a 400 ppm, en particular menor a 300 ppm, de modo particular preferiblemente menor a 200 ppm. El límite inferior del contenido de halógeno, en particular cloro, unido al polímero es usualmente, dependiendo del procedimiento, por lo menos 10 ppm, en particular por lo menos 20 ppm.

45 El contenido de halógeno del polímero obtenible corresponde al contenido de grupos terminales halógeno y es determinado en el marco de la presente invención por medio de espectroscopía atómica. En el marco de la presente invención el contenido de halógeno, en particular cloro, unido al polímero se refiere básicamente a la fracción en peso y de modo alternativo puede ser indicado en mg por kg de porción pesada del polímero.

Las composiciones de polímero que son obtenibles de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, exhiben de modo particular preferiblemente un contenido de halógeno, en particular cloro, unido al polímero menor a 400 ppm y simultáneamente una fracción residual de solvente menor a 300 ppm.

50 Los polímeros de polibifenilsulfona obtenibles de acuerdo con la invención se distinguen además por una elongación de ruptura en la prueba de tracción, mayor a 50 %.

Otro objetivo de la presente invención son masas termoplásticas para moldeo que contienen un polímero de

polibifenilsulfona obtenible de acuerdo con la invención.

Las masas termoplásticas para moldeo de la presente invención pueden contener, aparte del polímero de polibifenilsulfona obtenible de acuerdo con la invención, además por lo menos un polímero elegido de entre poliarilene-sulfonas (diferentes a los polímeros de polibifenilsulfona obtenibles de acuerdo con la invención), en particular polietersulfona (PES) y/o polisulfona (PSU), así como polieterimididas, polifenilensulfuros, polieteretercetonas, poliimididas o poli-p-fenilenos.

Las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden contener además materiales de relleno, en particular fibras, de modo particular preferiblemente fibras de vidrio. Los correspondientes materiales de relleno son conocidos por los expertos.

En tanto se usen materiales de relleno, entonces estos son añadidos preferiblemente en una cantidad de 5 a 150 partes en peso referidas a 100 partes en peso de polímero.

En las masas termoplásticas para moldeo de acuerdo con la invención pueden estar presentes en particular todas las fibras de vidrio conocidas por los expertos y adecuadas para el uso en masas termoplásticas para moldeo. Estas fibras de vidrio pueden ser fabricadas de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos y dado el caso tener tratamiento de superficie. Para la mejor compatibilidad con el material de matriz, las fibras de vidrio pueden estar dotadas con una sustancia de encolado, como se describe por ejemplo en el documento DE 10117715.

En una forma preferida de realización, se usan fibras de vidrio con un diámetro de 5 a 15 μm , preferiblemente 7 a 13 μm , de modo particular preferiblemente 9 a 11 μm .

La incorporación de fibras de vidrio puede ocurrir tanto en forma de fibras de vidrio de corte, como también en forma de cuerdas sin fin (fibras para hilar). Por regla general, la longitud de las fibras de vidrio utilizables es, antes de la incorporación como fibras de vidrio de corte en masas termoplásticas para moldeo, típicamente de 4 a 5 mm. Después del procesamiento de las fibras de vidrio, por ejemplo mediante coextrusión con los otros componentes, usualmente las fibras de vidrio están presentes en un promedio de longitud de 100 a 400 μm , preferiblemente 200 a 350 μm .

Las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden contener como otro componente K, sustancias auxiliares, en particular agentes auxiliares de procesamiento, pigmentos, estabilizantes, agentes ignífugos o mezclas de diferentes aditivos. Son aditivos comunes por ejemplo también agentes de retardo de oxidación, agentes contra la descomposición por el calor y descomposición por luz ultravioleta, agentes lubricantes y desmoldantes, colorantes y plastificantes.

La fracción de los otros componentes K en las masas para moldeo de acuerdo con la invención es en particular de 0 hasta 30, preferiblemente de 0 hasta 20 % en peso, en particular 0 a 15 % en peso, referida a la totalidad del peso de las masas termoplásticas para moldeo.

En el caso en que los componentes K sean estabilizantes, la fracción de estos estabilizantes es usualmente de hasta 2 % en peso, preferiblemente 0,01 a 1 % en peso, en particular 0,01 a 0,5 % en peso, referida a la totalidad del peso de las masas termoplásticas para moldeo.

Los pigmentos y colorantes están presentes en general en cantidades de 0 a 10, preferiblemente de 0,05 a 7 y en particular de 0,1 a 5 % en peso, referido a la totalidad del peso de las masas termoplásticas para moldeo.

Los pigmentos para la coloración de termoplásticos son conocidos en general, véase por ejemplo R. Gächter y H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, editorial Carl Hanser, 1983, páginas 494 a 510. Como primer grupo preferido de pigmentos se mencionan los pigmentos blancos como óxido de zinc, sulfuro de zinc, blanco de plomo [$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$], Lithopone, blanco de antimonio y dióxido de titanio. De las dos modificaciones de cristal más comunes (tipo rutilo y tipo anatasa) del dióxido de titanio, en particular se usa la forma de rutilo para colorear de blanco las masas para moldeo de acuerdo con la invención. Los colorantes negros que pueden ser usados de acuerdo con la invención son negro de óxido de hierro (Fe_3O_4), negro de espinela [$\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$], negro de manganeso (mezcla de dióxido de manganeso, dióxido de silicio y óxido de hierro), negro de cobalto y negro de antimonio, así como de modo particular preferiblemente negro de humo, que es utilizado usualmente en forma de negro de humo de horno o negro de humo de gas. Para ello véase G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), páginas 78 y siguientes.

Para el ajuste de determinados matices de color, pueden usarse pigmentos coloreados inorgánicos, como verde de óxido de cromo o pigmentos coloreados orgánicos, como azopigmentos o ftalocianinas. Tales pigmentos son en general comunes en el mercado.

Los agentes de retardo contra la oxidación y estabilizantes frente al calor, que pueden ser añadidos a las masas

5 termoplásticas para moldeo de acuerdo con la invención, son por ejemplo halogenuros de metales del grupo I del Sistema Periódico, por ejemplo halogenuros de sodio, potasio, litio, por ejemplo cloruros, bromuros o yoduros. Además, pueden usarse fluoruro de zinc y cloruro de zinc. Además son utilizables fenoles con impedimento estérico, hidroquinonas, representantes sustituidos de estos grupos, aminas aromáticas secundarias, dado el caso en unión con ácidos que tienen fósforo o sus sales, y mezclas de estos compuestos, preferiblemente en concentraciones de hasta 1 % en peso, referidas a la totalidad del peso de las masas termoplásticas para moldeo.

Son ejemplos de estabilizantes contra UV diferentes resorcinoles, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidos, que son usados en general en cantidades de hasta 2 % en peso.

10 Los lubricantes y agentes desmoldantes, que son añadidos por regla general en cantidades de hasta 1 % en peso referidas a la totalidad del peso las masas termoplásticas para moldeo, son estearilalcohol, alquilésteres de ácido esteárico y amidas así como ésteres de pentaeritritol con ácidos grasos de cadena larga. Pueden usarse también dialquilcetonas, por ejemplo diestearilcetona.

15 Las masas para moldeo de acuerdo con la invención contienen como componente preferido de 0,1 a 2, preferiblemente 0,1 a 1,75, de modo particular preferiblemente 0,1 a 1,5 % en peso y en particular de 0,1 a 0,9 % en peso (referido a la totalidad del peso las masas termoplásticas para moldeo) de ácido esteárico y/o estearatos. En principio, pueden usarse también otros derivados de ácido esteárico como ésteres del ácido esteárico.

20 El ácido esteárico es preparado preferiblemente mediante hidrólisis de grasas. Los productos obtenidos al respecto representan usualmente mezclas de ácido esteárico y ácido palmítico. Por ello, tales productos tienen un amplio intervalo de ablandamiento, por ejemplo de 50 a 70°C, dependiendo de la composición del producto. Preferiblemente se usan productos con una fracción de ácido esteárico mayor a 20, de modo particular preferiblemente mayor a 25 % en peso. Puede usarse también ácido esteárico puro (> 98 % en peso).

25 Además, las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden contener también estearatos. Los estearatos pueden ser preparados mediante reacción de las correspondientes sales de sodio con soluciones de sal metálica (por ejemplo CaCl₂, MgCl₂, sales de aluminio) o mediante reacción directa del ácido graso con hidróxido metálico (véase por ejemplo Baerlocher Additives, 2005). Preferiblemente se usa triestearato de aluminio.

El orden en el cual se mezclan los componentes de las masas termoplásticas para moldeo de acuerdo con la invención, es cualquiera.

30 Las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden ser preparadas de acuerdo con procedimientos de por sí conocidos, por ejemplo extrusión. Las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden ser preparadas por ejemplo mediante mezcla de los componentes de partida en dispositivos comunes de mezcla como extrusores de tornillo, preferiblemente extrusores de doble tornillo, mezcladores Brabender o mezcladores Banbury así como amasadores y subsiguiente extrusión. Después de la extrusión se enfría el producto extrudido, y se le desmenuza. El orden de mezcla de los componentes puede variar, de modo que pueden mezclarse previamente dos o dado el caso tres componentes, pero pueden mezclarse también conjuntamente todos los componentes.

35 Para obtener una mezcla íntima tan homogénea como sea posible, es ventajosa una mezcla íntima intensa. Para ello se requieren en general en promedio tiempos de mezcla de 0,2 a 30 minutos a temperaturas de 280 a 380°C, preferiblemente 290 a 370°C. Por regla general, después de la extrusión el producto extrudido es enfriado y desmenuzado.

40 Las masas para moldeo de acuerdo con la invención se distinguen, aparte de las ventajas mencionadas anteriormente, también por buena capacidad para fluir, elevada tenacidad y por un bajo color propio. Las masas para moldeo de acuerdo con la invención son adecuadas por ello para la fabricación de partes moldeadas para artículos domésticos, componentes electrónicos o eléctricos así como para partes moldeadas para el sector automotriz.

45 Las masas termoplásticas para moldeo de acuerdo con la invención pueden ser usadas de manera ventajosa para la fabricación de artículos moldeados, fibras, películas, membranas o espumas. Otro objetivo de la presente invención son artículos moldeados, fibras, películas membranas y espumas que contienen las masas termoplásticas para moldeo de acuerdo con la invención.

Los siguientes ejemplos ilustran en más detalle la invención, sin limitarla.

Ejemplos

50 Se determinó el número de viscosidad de los polímeros de polibifenilsulfona en solución al 1 % en N-Metil-pirrolidona a 25°C.

Los polímeros de polibifenilsulfona obtenidos fueron granulados a una temperatura de masa de 370°C en un extrusor de doble tornillo (ZSK 18). El procesamiento de los cuerpos de muestra ocurrió a 375°C de temperatura de masa y 160°C de temperatura de la herramienta.

5 Se determinó el color propio de los productos mediante medición del índice de amarillez (YI) de acuerdo con ASTM D 1925 sobre placas moldeadas por inyección (375°C de temperatura de masa, 160°C de temperatura de la herramienta) con espesor de 2 mm.

Los monómeros usados (4,4'-diclorodifenilsulfona, 4,4'-dihidroxibifenilo) exhibían una pureza mayor a 99,5 %.

10 Se usaron diferentes calidades de K₂CO₃ anhidro (potasa). Se entiende como promedio de tamaño de partícula el promedio de valor ponderado en volumen del diámetro de partícula y fue determinado con un aparato de medición de partículas Mastersizer 2000 en una suspensión de las partículas en una mezcla de clorobenceno/sulfolano (60/40 partes en peso).

Potasa A: promedio de tamaño de partícula de 61 µm

Potasa B: promedio de tamaño de partícula de 120 µm.

Ensayo 1 comparativo

15 Se preparó un poliarilenéter mediante policondensación nucleofílica aromática de 574,16 g (2,000 mol) de diclorodifenilsulfona, 379,87 g (2,040 mol) de dihidroxibifenilo, bajo el efecto de 286,09 g (2,07 mol) de carbonato de potasio (potasa A) en 2100 ml de NMP. Se mantuvo esta mezcla por 6 horas a 190°C. Después de ello se diluyó la carga mediante adición de 1000 ml de NMP. Se hizo reaccionar entonces la suspensión a 130°C por 1 hora con cloruro de metilo (15 l/h). Después de enfriar a 80°C se deja la suspensión, se separan mediante filtración los
20 componentes sólidos y se aísla el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/9. Después de meticuloso lavado con agua, se secó el producto al vacío a 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 71,2 ml/g, la temperatura vítrea en 225°C.

Ensayo 2 comparativo

25 Se preparó un poliarilenéter mediante policondensación nucleofílica aromática de 574,16 g (2,000 mol) de diclorodifenilsulfona, 379,87 g (2,040 mol) de dihidroxibifenilo, bajo el efecto de 286,09 g (2,07 mol) de carbonato de potasio (potasa A) en 2100 ml NMP. Se mantuvo esta mezcla por 6 horas a 190°C. Después de ello se diluyó la carga mediante adición de 1000 ml NMP. Se hizo reaccionar entonces la suspensión a 130°C por 1 hora con cloruro de metilo (15 l/h). Después de enfriar a 80°C se dejó la suspensión, se separaron los componentes sólidos mediante
30 filtración y se aisló el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/9. Después de meticuloso lavado con agua, se secó el producto al vacío a 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 72,0 ml/g, la temperatura vítrea en 225°C.

Ensayo 3 comparativo

35 Se preparó un poliarilenéter mediante policondensación nucleofílica aromática de 574,16 g (2,000 mol) de diclorodifenilsulfona, 379,87 g (2,040 mol) de dihidroxibifenilo, bajo el efecto de 286,09 g (2,07 mol) de carbonato de potasio (potasa A) en 2100 ml NMP. Se mantuvo esta mezcla por 8 horas a 190°C. Después de ello se diluyó la carga mediante adición de 1000 ml NMP. Se hizo reaccionar entonces la suspensión a 130°C por 1 hora con cloruro de metilo (15 l/h). Después de enfriar a 80°C se dejó la suspensión, se separaron los componentes sólidos mediante
40 filtración y se aisló el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/9. Después de meticuloso lavado con agua, se secó el producto al vacío a 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 69,6 ml/g, la temperatura vítrea en 225°C.

Ensayo 4 comparativo

45 Se preparó un poliarilenéter mediante policondensación nucleofílica aromática de 574,16 g (2,000 mol) de diclorodifenilsulfona, 379,87 g (2,040 mol) de dihidroxibifenilo, bajo el efecto de 286,09 g (2,07 mol) de carbonato de potasio (potasa A) en 2100 ml NMP. Se mantuvo esta mezcla por 10 horas a 190°C. Después de ello se diluye la carga mediante adición de 1000 ml NMP. Se hizo reaccionar entonces la suspensión a 130°C por 1 hora con cloruro de metilo (15 l/h). Después de enfriar a 80°C se deja la suspensión, se separan mediante filtración los componentes sólidos y se aísla el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/9. Después de meticuloso lavado con agua se
50 seca el producto al vacío a 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 64,6 ml/g, la temperatura vítrea en 223°C.

Ensayo 5

Se preparó un polímero de polibifenilsulfona de acuerdo con la invención mediante policondensación nucleofílica aromática de 574,16 g (2,000 mol) de diclorodifenilsulfona, 379,87 g (2,040 mol) de dihidroxibifenilo, bajo el efecto de 286,09 g (2,07 mol) de carbonato de potasio (potasa B) en 2100 ml NMP. Se mantuvo esta mezcla por 4 horas a 190°C. Después de ello se diluyó la carga mediante adición de 500 ml de NMP/30 ml de agua totalmente desmineralizada y se agitó adicionalmente por otras 2 h a 160°C. A continuación se añadieron otros 500 ml de NMP. Se hizo reaccionar entonces la suspensión a 130°C por 1 hora con cloruro de metilo (15 l/h). Después de enfriar a 80°C se dejó la suspensión, se separaron los componentes sólidos mediante filtración y se aisló el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/9. Después de meticuloso lavado con agua, se secó el producto al vacío a 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 71,5 ml/g, la temperatura vítrea en 225°C.

10 Ensayo 6

Se preparó un polímero de polibifenilsulfona de acuerdo con la invención mediante policondensación nucleofílica aromática de 574,16 g (2,000 mol) de diclorodifenilsulfona, 379,87 g (2,040 mol) de dihidroxibifenilo, bajo el efecto de 286,09 g (2,07 mol) de carbonato de potasio (potasa B) en 2100 ml NMP. Se mantuvo esta mezcla por 4 horas a 190°C. Después de ello se diluyó la carga mediante adición de 500 ml NMP/30 ml de agua totalmente desmineralizada y se agitó adicionalmente por otra hora a 160°C. Después de ello se añadieron otros 500 ml de NMP. Se hizo reaccionar entonces la suspensión a 130°C por 1 hora con cloruro de metilo (15 l/h). Después de enfriar a 80°C se deja la suspensión, se separan mediante filtración los componentes sólidos y se aísla el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/9. Después de meticuloso lavado con agua, se secó el producto al vacío a 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 71,5 ml/g, la temperatura vítrea en 225°C.

20 Ensayo 7

Se preparó un polímero de polibifenilsulfona de acuerdo con la invención mediante policondensación nucleofílica aromática de 574,16 g (2,000 mol) de diclorodifenilsulfona, 379,87 g (2,040 mol) de dihidroxibifenilo, bajo el efecto de 286,09 g (2,07 mol) de carbonato de potasio (potasa B) en 2100 ml NMP. Se mantuvo esta mezcla por 4 horas a 190°C. Después de ello se diluyó la carga mediante adición de una mezcla de 500 ml de NMP y 0,78 g de NaOH disueltos en 0,78 ml de agua totalmente desmineralizada y se agitó por otra hora a 160°C. Después de ello se añadieron otros 500 ml NMP. Se hizo reaccionar entonces la suspensión a 130°C por 1 hora con cloruro de metilo (15 l/h). Después de enfriar a 80°C se deja la suspensión, se separan mediante filtración los componentes sólidos y se aísla el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/9. Después de meticuloso lavado con agua, se secó el producto al vacío a 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 69,4 ml/g, la temperatura vítrea en 224°C.

Ensayo 8

Se preparó un polímero de polibifenilsulfona de acuerdo con la invención mediante policondensación nucleofílica aromática de 574,16 g (2,000 mol) de diclorodifenilsulfona, 379,87 g (2,040 mol) de dihidroxibifenilo, bajo el efecto de 286,09 g (2,07 mol) de carbonato de potasio (potasa B) en 2100 ml NMP. Se mantuvo esta mezcla por 4 horas a 190°C. A continuación se diluyó la carga mediante adición de una mezcla de 500 ml de NMP y 1,56 g de NaOH disueltos en 1,56 ml de agua totalmente desmineralizada y se agitó adicionalmente por otra hora a 160°C. Después de ello se añadieron otros 500 ml de NMP. Se hizo reaccionar entonces la suspensión a 130°C por 1 hora con cloruro de metilo (15 l/h). Después de enfriar a 80°C se dejó la suspensión, se separaron los componentes sólidos mediante filtración y se aisló el polímero mediante precipitación en NMP/agua 1/9. Después de meticuloso lavado con agua, se secó el producto al vacío a 120°C por 12 h. El número de viscosidad del producto estuvo en 68,5 ml/g, la temperatura vítrea en 224°C.

Las propiedades de los polímeros de polibifenilsulfona de los ensayos V1 a V4 y 5 a 8 y subsiguiente extrusión como se describió anteriormente, están compilados en la tabla 1.

Tabla 1:

Ejemplo	V1	V2	V3	V4	5	6	7	8
Contenido de halógeno (cloro) unido al polímero [ppm]	710	670	560	540	330	360	120	70
Contenido de solvente [ppm]	100	60	80	100	110	100	120	100
Indice de amarillez YI	56	57	68	88	39	38	36	37

ES 2 763 359 T3

Los valores de comparación para Radel ® 5000, una polibifenilsulfona con un número de viscosidad de 73,2 ml/g (1 % en peso en NMP a temperatura ambiente) son: contenido de Cl: 2900 ppm; contenido de solvente: 2000 ppm así como YI: 67.

- 5 Las masas para moldeo de acuerdo con la invención se distinguen con ello en particular por una combinación de muy bajo contenido de halógeno, en particular cloro, unido al polímero, bajo contenido residual de solvente y buen color propio.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polímeros de polibifenilsulfona que comprende
 - (a) el suministro de los componentes (a1) consistente en por lo menos un compuesto aromático dihidroxilado y (a2) consistente en por lo menos un compuesto aromático de sulfona con dos sustituyentes halógeno, en el que el componente (a1) comprende 4,4'-dihidroxibifenilo y a continuación
 - (b) la reacción del componente (a2) con un exceso molar del componente (a1) en un solvente, usando carbonatos de metal alcalino como base, en el que después de la reacción se añade agua y/o un hidróxido metálico.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente (a2) es 4,4'-diclorodifenilsulfona.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que de acuerdo con la etapa (b) la adición de agua y/o un hidróxido metálico ocurre en un rendimiento de por lo menos 90%.
4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el hidróxido metálico es un hidróxido de metal alcalino.
5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el solvente comprende N-metilpirrolidona.
6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la relación molar de los componentes (a1) a (a2) es de 1,005 a 1,2.
7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en el que componente (a1) contiene por lo menos 50 % en peso de 4,4'-dihidroxibifenilo.
8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en el que componente (a1) es 4,4'-dihidroxibifenilo.
9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en el que durante o después de la reacción de acuerdo con la etapa (b), se añade por lo menos un compuesto aromático orgánico de monoclora, como componente (a3).
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el componente (a3) es 4-monoclorodifenilsulfona.
11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, en el que el doble de la relación de $((a1) - (a2)) / (a3)$ es de 0,98 a 1,02, en el que (a1), (a2) y (a3) reproducen las relaciones molares de los componentes (a1), (a2) y (a3) usados.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el doble de la relación de $((a1) - (a2)) / (a3)$ es uno.
13. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, en el que a continuación de la etapa (b), de acuerdo con la etapa (c) ocurre una reacción con por lo menos un compuesto alifático orgánico de halógeno.
14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, en el que a continuación de la etapa (b), de acuerdo con la etapa (c) ocurre una reacción con por lo menos un cloruro de alquilo.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el cloruro de alquilo es cloruro de metilo.
16. Polímeros de polibifenilsulfona obtenibles de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 15.
17. Polímeros de polibifenilsulfona de acuerdo con la reivindicación 16 con un contenido de halógeno, en particular cloro, unido al polímero inferior a 400 ppm y de por lo menos 10 ppm.
18. Masas termoplásticas para moldeo que contienen un polímero de polibifenilsulfona de acuerdo con las reivindicaciones 16 o 17.
19. Masas termoplásticas para moldeo de acuerdo con la reivindicación 18, que contienen además por lo menos un polímero elegido de entre polietersulfona (PES), polisulfona (PSU), polieterimidaz, polifenilensulfuros, polieteretercetona, poliimidaz y poli-p-fenilenos.
20. Artículo moldeado, fibra, película, membrana o espuma obtenible de las masas termoplásticas para moldeo de acuerdo con la reivindicación 18 o 19.
21. Uso de las masas termoplásticas para moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 18 o 19 o de los polímeros de

polibifenilsulfona de acuerdo con las reivindicaciones 16 o 17 para la fabricación de artículos moldeados, fibras, películas, membranas o espumas.