

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 299 764**

51 Int. Cl.:

C08K 5/5393 (2006.01)

C08K 5/53 (2006.01)

C08K 5/52 (2006.01)

C08K 5/527 (2006.01)

C08K 5/526 (2006.01)

C08K 5/524 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2003 E 03814067 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **31.10.2012 EP 1581585**

54

Título: **Composiciones de polisulfonas de 4,4'-bifenol, procedimiento para preparar las mismas, y artículos fabricados a partir de las mismas**

30

Prioridad:

17.12.2002 US 433771 P

45

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
22.03.2013

73

Titular/es:

**SOLVAY SPECIALTY POLYMERS USA, LLC.
(100.0%)
4500 McGinnis Ferry Road
Alpharetta, GA 30005, US**

72

Inventor/es:

EL-HIBRI, MOHAMMAD JAMAL

74

Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

DESCRIPCIÓN

Composiciones de polisulfonas de 4,4'-bifenol, procedimiento para preparar las mismas, y artículos fabricados a partir de las mismas

Las polisulfonas que comprenden más de 50% en moles de unidades recurrentes formadas por la reacción de 4,4'-bifenol con al menos un monómero de sulfona (en lo sucesivo B^{ol} PSU) son miembros excepcionales de la familia de polímeros de sulfona. Entre las B^{ol} PSU tienen un interés particular las polifenilsulfonas, es decir polisulfonas que comprenden más de 50% en moles de unidades recurrentes formadas por reacción de 4,4'-bifenol con al menos una 4,4'-dihalodifenilsulfona (en lo sucesivo PPSU). Las B^{ol} PSU proporcionan composiciones con propiedades mecánicas que normalmente no se encuentran en las composiciones basadas en otros polímeros de su clase de temperatura. Las composiciones de B^{ol} PSU normalmente necesitan procesarse a alta temperatura para tener un buen comportamiento de fluidez en estado fundido; en algunas configuraciones de fabricación, se necesitan temperaturas de fusión tan elevadas como de 400-420 °C.

El problema es que a estas temperaturas tan elevadas, la viscosidad de la propia B^{ol} PSU y, por consiguiente, de cualquier composición habitual de B^{ol} PSU aumenta mucho a lo largo del tiempo, y este aumento de viscosidad hace que sea muy difícil fabricar artículos de fabricación con una calidad consistentemente elevada basándose en dichas composiciones.

Además, cuando se fabrican artículos a partir de la propia B^{ol} PSU o a partir de una composición de B^{ol} PSU habitual, generalmente se observa que se acumula una capa carbonizada en las paredes de las herramientas que se están usando (por ejemplo, en la matriz en el caso de un proceso de extrusión, o en la boquilla de inyección en el caso de un proceso de moldeo por inyección); esta capa carbonizada indeseable crece rápidamente a lo largo del tiempo y tiene como resultado la generación de pequeñas manchas negras en los artículos que se están fabricando, lo cual reduce su rendimiento y empeora su estética. La carbonización también es responsable de la generación de residuos en forma de extruidos llenos de pequeñas manchas negras. Para eliminar la capa carbonizada del sistema, se necesita interrumpir completamente y limpiar el sistema de fabricación, lo cual es costoso desde el punto de vista de que hay un periodo de tiempo durante el cual el sistema es improductivo y se produce pérdida de producción.

Ya se ha intentado mejorar la estabilidad en estado fundido de diversas composiciones de polisulfonas aromáticas.

El documento GB 1 398 133 describe que la incorporación de 0,01-4% en peso de un éster de fosfito puede mejorar sustancialmente la viscosidad en estado fundido de algunas variedades de polisulfonas aromáticas distintas de B^{ol} PSU.

El documento WO 03/089520, que se presentó antes pero se publicó en la fecha de prioridad de la presente solicitud o después de esta fecha, describe que a una composición de PPSU se le pueden añadir compuestos que contienen fósforo orgánico tales como fosfitos y fosfonitos orgánicos, denominados comúnmente agentes de estabilización del estado fundido, junto con un colorante y/o un abrillantador óptico, con el fin de reducir su amarillamiento y aumentar su transmitancia de luz. Resultaron suficientes para alcanzar el objetivo cantidades de compuesto que contiene fósforo muy por debajo de 0,1% en peso (con respecto al peso total de la composición).

Algunas calidades comerciales de PPSU comercializadas por Solvay Advanced Polymers, L.L.C. con el nombre registrado RADEL® R, tal como Radel® R-5600 NT, consisten en polímero PPSU virgen y cantidades muy pequeñas (como máximo 0,01% en peso) de fosfitos y/o fosfonitos orgánicos. Dichos fosfitos y/o fosfonitos orgánicos se añaden durante el proceso de recuperación de la PPSU del disolvente en que se disuelve la PPSU (justo después de la reacción de policondensación), en una cantidad de hasta 0,20% en peso con respecto a la cantidad de PPSU; sin embargo, más de 95% de ellos se descomponen formando compuestos distintos de fosfitos y fosfonitos orgánicos, o se pierden durante dicho proceso de recuperación.

Todas las composiciones de PPSU de la técnica anterior que incluyen un compuesto de fosfito y/o fosfonito orgánico, aunque algunas veces presentan una estabilidad en estado fundido ligeramente mejorada con respecto a las composiciones de PPSU habituales (es decir, composiciones de B^{ol} PSU totalmente exentas de fosfito y fosfonito), no tienen una estabilidad en estado fundido suficiente a alta temperatura, de manera se producen de forma aguda todos los problemas e inconvenientes con los que se enfrentan dichas composiciones de B^{ol} PSU habituales, tales como la carbonización y la formación de pequeñas manchas negras, que se han detallado anteriormente.

También forma parte de la técnica anterior mezclar PPSU con polisulfona de bisfenol A, en particular para reducir el precio de la composición de PPSU, con un posible inconveniente sobre las propiedades mecánicas de la PPSU.

Como ilustración de esto, el ejemplo 3 del documento US 2002/0017743 describe una mezcla de 50% en peso de PPSU Radel® R-5600 NT, 25% en peso de polisulfona de bisfenol A Udel® P 1710 NT 15 y 25% en peso de poliamida amorfa EMS TR 70 (disponible en EMS-Chemie AG de Suiza). El documento US 2002/0017743 no menciona un posible impacto de la polisulfona de bisfenol A sobre la estabilidad en estado fundido de la PPSU. Más

generalmente, que sepa el solicitante, ninguna descripción publicada trata el posible impacto que una polisulfona de bisfenol A pueda tener sobre la estabilidad en estado fundido de la PPSU.

Otra ilustración es una mezcla patentada disponible en el mercado de Solvay Advanced Polymers, L.L.C., que consiste en 55% en peso de PPSU y 45% en peso de PSU.

El un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de polisulfona de 4,4'-bifenol que soluciona los problemas que han surgido en las composiciones de B^{ol} PSU de la técnica anterior como se ha detallado anteriormente.

Con este objetivo en perspectiva, la presente invención se refiere a una polisulfona de 4,4'-bifenol que comprende:

- como ingrediente principal, al menos una polisulfona que comprende más de 50% en moles de unidades recurrentes formadas por la reacción de 4,4'-bifenol con al menos un monómero de sulfona SM₁ (B^{ol} PSU),

- más de 0,01% en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos un compuesto que contiene fósforo elegido entre fosfitos y fosfonitos orgánicos, y

- al menos una polisulfona que comprende más de 50% en moles de unidades recurrentes formadas por la reacción de bisfenol A con al menos un monómero de sulfona SM₂ (B^{ol} A PSU).

El hecho de que B^{ol} PSU sea el ingrediente principal de la composición significa que su fracción de peso en la composición es mayor que la fracción de peso de cualquier otro ingrediente que esté presente en la composición.

La B^{ol} PSU puede consistir en unidades recurrentes formadas por la reacción de 4,4'-bifenol (es decir, 4,4'-dihidroxibifenilo) como único diol con SM₁. Como alternativa, la B^{ol} PSU puede comprender menos de 50% en moles de unidades recurrentes formadas a partir de uno o más dioles distintos de 4,4'-bifenol, tales como bisfenol A, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona (también conocida como bisfenol S), hidroquinona y 4,4'-dihidroxidifeniléter.

La B^{ol} PSU comprende preferiblemente más de 75% en moles, y más preferiblemente más de 90% en moles, de unidades recurrentes formadas por la reacción de 4,4'-bifenol con SM₁. Es más preferible que la B^{ol} PSU consista en unidades recurrentes formadas por la reacción de 4,4'-bifenol con SM₁.

SM₁ puede ser cualquier monómero que comprenda al menos un grupo -S(=O)₂- que pueda experimentar una reacción de policondensación con 4,4'-bifenol o cualquier otro compuesto dihidroxil aromático. Más de 50% en moles, y preferiblemente la totalidad de SM₁ se elige preferiblemente entre dihalocompuestos aromáticos que comprenden al menos un grupo -S(=O)₂-, más preferiblemente entre 4,4'-dihalodifenilsulfonas y 4,4'-bis[(4-halofenilsulfonil)-1,1'-bifenilo, y aún más preferiblemente entre 4,4'-dihalodifenilsulfonas.

La B^{ol} PSU que consiste en unidades recurrentes formadas por la reacción de 4,4'-bifenol con al menos un monómero elegido entre 4,4'-dihalodifenilsulfonas, proporciona excelentes resultados.

La composición de acuerdo con la presente invención comprende ventajosamente al menos 60%, preferiblemente al menos 75% y más preferiblemente al menos 85% en peso (con respecto al peso total de la composición) de la B^{ol} PSU.

La composición de acuerdo con la presente invención comprende ventajosamente como máximo 98%, preferiblemente como máximo 97% y más preferiblemente como máximo 96% en peso (con respecto al peso total de la composición) de la B^{ol} PSU.

Son composiciones aún más preferidas las que comprenden:

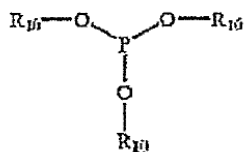
- de 85% a 92% en peso (con respecto al peso total de la composición) de B^{ol} PSU; esta realización (en lo sucesivo, realización I), es especialmente adecuada para proporcionar composiciones de viscosidad estable en estado hiperc fundido, sin ningún inconveniente sustancial en las propiedades mecánicas;

- o, más de 92% y hasta 96% en peso (con respecto al peso total de la composición) de B^{ol} PSU; esta realización (en lo sucesivo, realización II), es especialmente adecuada para proporcionar composiciones de mejor estabilidad en estado fundido, sin ningún inconveniente en las propiedades mecánicas.

Las composiciones más preferidas cumplen la realización I.

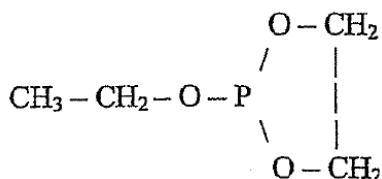
Los fosfitos orgánicos pueden ser particularmente monofosfitos orgánicos o difosfitos orgánicos.

Una cierta clase de monofosfitos orgánicos consiste en los que obedecen a la fórmula



(I)

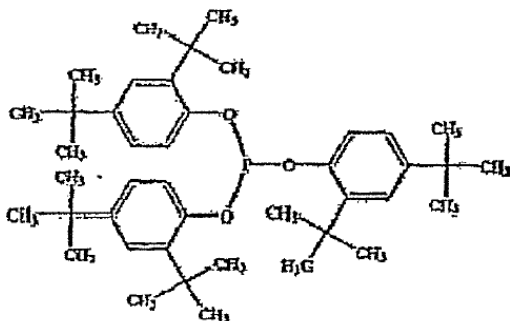
en la que dos o tres de los grupos R_{10} considerados juntos unen respectivamente dos o tres átomos de oxígeno del grupo fosfito. El grupo de enlace puede ser particularmente un grupo metileno, propano-1,2,3-triilo o propano-1,3-diil-2-ilideno. Un miembro de esta clase es:



(II)

Los monofosfitos orgánicos que se prefieren son los que obedecen a la fórmula (I) que se ha definido anteriormente, en la que el grupo R_{10} se selecciona entre hidrógeno y grupos hidrocarbilo, opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de halógeno, con la condición de que no más de un grupo R_{10} sea hidrógeno. Los grupos hidrocarbilo pueden ser particularmente grupos cicloalquilo, alquilo, arilo, alquilarilo o aralquilo.

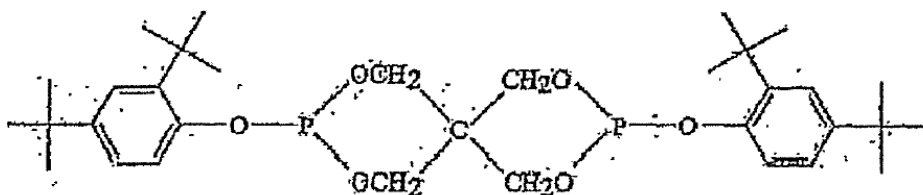
Los monofosfitos orgánicos que son muy preferidos son aromáticos. Se prefieren aún más los fosfitos tris(arilo opcionalmente mono- o polisustituido con alquilo). Se obtuvieron excelentes resultados con tris(2,4-di-t-butil-fenil)fosfito:



(III)

Este fosfito está disponible en el mercado en CBI Speciality Chemicals, Inc. con el nombre registrado Irgafos® 168.

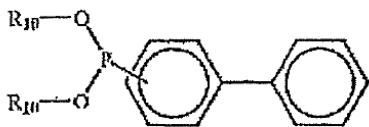
Los difosfitos orgánicos pueden consistir en compuestos obtenidos a partir de la fórmula (I) tomados dos veces, donde dos veces dos grupos R_{10} (dos de cada fórmula (I)) tomados juntos unen dos grupos fosfito (uno de cada fórmula (I)). Se prefieren difosfitos orgánicos en los que el resto es el resto pentaeritritol, tal como difosfito de diestearil pentaeritritol o difosfito de bis(2,4-dicumil)pentaeritritol y difosfito de (2,4-di-t-butilfenil)-pentaeritritol de fórmula



(IV)

Los fosfonitos orgánicos pueden ser particularmente monofosfonitos orgánicos o difosfonitos orgánicos.

Una cierta clase de monofosfonitos orgánicos consiste en los que obedecen a la fórmula (V)

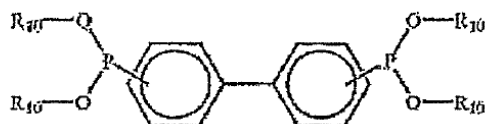


(V)

5 en la que los grupos R_{10} (iguales o diferentes) son grupos hidrocarbilo, opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de halógeno. Los grupos hidrocarbilo pueden ser particularmente grupos cicloalquilo, alquilo, arilo, alquilarilo o aralquilo.

Se prefieren los monofosfonitos orgánicos en los que los dos grupos R_{10} se seleccionan entre grupos alquilo C_2-C_{12} . Son muy preferidos los monofosfonitos orgánicos en los que cada R_{10} es 2,4-di-t-butil-fenilo.

10 Los difosfonitos orgánicos pueden consistir en compuestos de fórmula



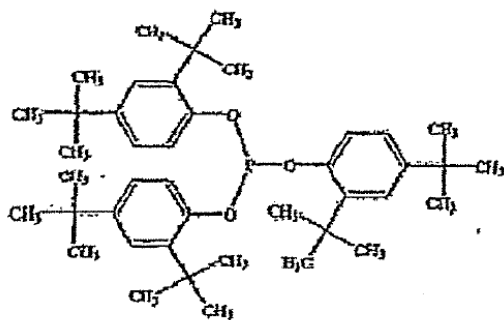
(VI)

en la que los grupos R_{10} (iguales o diferentes entre sí) son como se han definido anteriormente.

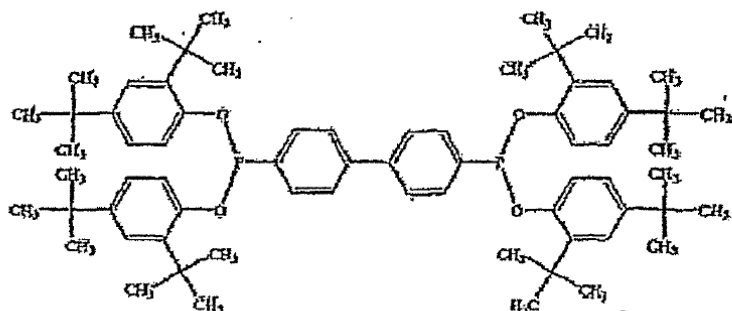
15 Se prefieren los difosfonitos orgánicos en los que cada uno de los cuatro grupos R_{10} se selecciona entre grupos alquilo C_2-C_{12} . Son más preferidos los difosfonitos orgánicos en los que cada grupo R_{10} es 2,4-di-t-butil-fenilo.

Cualquier combinación de los fosfitos orgánicos y fosfonitos orgánicos anteriores también es adecuada para el propósito de la presente invención.

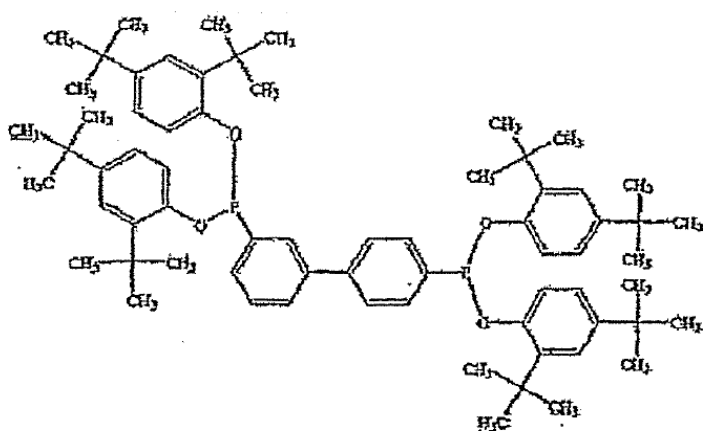
20 Una combinación preferida comprende los siguientes cuatro compuestos que contienen fósforo:



(III)

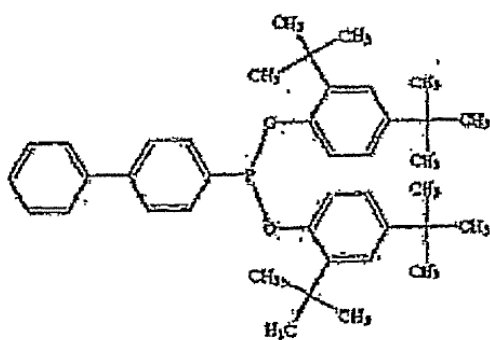


(VII)



(VIII)

y



(IX)

5 Se han obtenido excelentes resultados:

- por una parte, con una combinación que contiene fósforo que comprende de aproximadamente 16 a aproximadamente 20% en peso de (III), de aproximadamente 40 a aproximadamente 46% en peso de (VII), de aproximadamente 16 a aproximadamente 20% en peso de (VIII) y de aproximadamente 12 a aproximadamente 14% en peso de (IX); tal combinación está disponible en el mercado en Clariant Corp. con el nombre registrado Sandostab® PEPQ;

10

por otra parte, con una combinación que contiene fósforo que comprende de aproximadamente 58 a aproximadamente 60% en peso de (III), de aproximadamente 20 a aproximadamente 23% en peso de (VII), de aproximadamente 8 a aproximadamente 10% en peso de (VIII) y de aproximadamente 6 a aproximadamente 7% en peso de (IX); esta combinación es posiblemente una mezcla de aproximadamente 50 partes en peso de Sandostab® PEPQ con aproximadamente 50 partes en peso de compuestos que contienen fósforo Irgafos0 168.

Los fosfitos orgánicos individuales o mezclas de fosfitos orgánicos (opcionalmente junto con uno o más fosfonitos orgánicos), especialmente tris(2,4-di-t-butil-fenil)fosfito (solo o junto con uno o más fosfonitos orgánicos), han demostrado resultados superiores con respecto a los fosfonitos orgánicos individuales o mezclas de fosfonitos orgánicos.

La composición de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente más de 0,05%, más preferiblemente más de 0,09% y aún más preferiblemente más de 0,12% en peso, con respecto al peso total de la composición, del compuesto que contiene fósforo.

La composición de acuerdo con la presente invención puede comprender hasta 0,80, 1,00, 1,50, 2,00, 3,00 o incluso 5,00% en peso (con respecto al peso total de la composición) del compuesto que contiene fósforo. Comprende preferiblemente menos de 0,60%, más preferiblemente menos de 0,40% y aún más preferiblemente menos de 0,25% en peso (con respecto al peso total de la composición) del compuesto que contiene fósforo.

La B^{ol} A PSU puede consistir en unidades recurrentes formadas por la reacción de bisfenol A (es decir 4,4'-isopropilidenodifenol) como único diol con el SM₂. Como alternativa, la B^{ol} A PSU puede comprender menos de 50% en moles de unidades recurrentes formadas a partir de uno o más dioles distintos de bisfenol A, tales como 4,4'-bifenol, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona (bisfenol S), hidroquinona y 4-4'-dihidroxidifeniléter.

La B^{ol} A PSU comprende preferiblemente más de 75% en moles, y muy preferiblemente más de 90% en moles, de unidades recurrentes formadas por la reacción de bisfenol A con SM₂. Se prefiere más que el B^{ol} A PSU consista en unidades recurrentes formadas por la reacción de bisfenol A con SM₂.

SM₂ puede ser cualquier monómero que comprenda al menos un grupo -S(=O)₂- que sea capaz de experimentar una reacción de policondensación con bisfenol A. Más de 50% en moles, y preferiblemente la totalidad, de SM₂ se elige preferiblemente entre dihalocompuestos aromáticos que comprenden al menos un grupo -S(=O)₂-, muy preferiblemente entre 4,4'-dihalodifenilsulfonas y 4,4'-bis[(4-halofenilsulfonil)-1,1'-bifenilo, y aún más preferiblemente entre 4,4'-dihalodifenilsulfonas.

La B^{ol} A PSU que consiste en unidades recurrentes formadas por la reacción de 4,4'-bifenol con al menos un monómero elegido entre 4,4'-dihalodifenilsulfonas, da excelentes resultados.

La fluidez en estado fundido de la B^{ol} A PSU, que se mide de acuerdo con ASTM D1238 a 343°C y con una carga de 2,16 kg, es ventajosamente mayor de 4 g/10 min, preferiblemente mayor de 8 g/10 min y muy preferiblemente mayor de 12 g/10 min.

Además, la fluidez en estado fundido de la B^{ol} A PSU, es ventajosamente menor de 60 g/10 min, preferiblemente menor de 50 g/10 min y muy preferiblemente menor de 40 g/10 min.

Se prefiere aún más que la fluidez en estado fundido de la B^{ol} A PSU varíe

- de 12 a 22 g/10 min (éste es el caso especialmente para las composiciones de acuerdo con la realización I como se ha definido anteriormente)

- o por encima de 22 y hasta 35 g/10 min (éste es el caso especialmente para las composiciones de acuerdo con la realización II como se ha definido anteriormente).

Se prefiere más que la fluidez en estado fundido de la B^{ol} A PSU varíe por encima de 22 y hasta 35 g/10 min.

La composición de acuerdo con la presente invención comprende ventajosamente al menos 1%, preferiblemente al menos 2% y más preferiblemente al menos 3% en peso, con respecto al peso total de la composición, de la B^{ol} A PSU.

La composición de acuerdo con la presente invención comprende ventajosamente como máximo 39%, preferiblemente como máximo 24% y más preferiblemente como máximo 14% en peso, con respecto al peso total de la composición, de la B^{ol} A PSU.

Son composiciones aún más preferidas las que comprenden:

- de 7% a 14% en peso (con respecto al peso total de la composición) de B^{ol} A PSU; este intervalo es especialmente adecuado para las composiciones de

- acuerdo con la realización I como se ha definido anteriormente;

- o menos de 7% y hasta 3% en peso (con respecto al peso total de la composición) de B^{ol} A PSU; este intervalo es especialmente adecuado para las composiciones de acuerdo con la realización II como se ha definido anteriormente.

Lo más preferido es que la composición de acuerdo con la presente invención comprenda de 7% a 14% en peso (con respecto al peso total de la composición) de B^{ol} A PSU.

Opcionalmente, la composición de acuerdo con la presente invención puede comprender adicionalmente uno o más ingredientes distintos, particularmente para conseguir otros atributos deseados de rendimiento o procesamiento.

Estos ingredientes adicionales pueden incluir, pero sin limitación, cargas, lubricantes, agentes de liberación del molde, agentes antiestáticos, pirorretardantes, agentes antiniebla, agentes de mateado, pigmentos, colorantes y abrillantadores ópticos. La composición de acuerdo con la presente invención preferiblemente carece de carga, de pigmento y de agente de mateado.

La composición de acuerdo con la presente invención comprende ventajosamente menos de 30% en peso, preferiblemente menos de 10% en peso y aún más preferiblemente menos de 5% en peso (con respecto al peso total de la composición) de dichos ingredientes adicionales; se prefiere más que la composición de acuerdo con la presente invención carezca esencialmente de cualquiera de ellos.

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar una composición de polisulfona de 4,4'-bifenol con una estabilidad en estado fundido excepcional a una temperatura elevada.

Con este objetivo en perspectiva, la presente invención se refiere a una composición de polisulfona de 4,4'-bifenol según la reivindicación 1 que contiene al menos 60% en peso, con respecto al peso total de la composición de polisulfona de 4,4'-bifenol, de al menos una B^{ol} PSU, teniendo dicha composición una relación de viscosidad en estado fundido a 410°C y a una velocidad de cizallamiento de 50 s⁻¹ (VR₄₀), determinada en los ejemplos de la presente solicitud, por debajo de 1,20.

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un proceso que sea especialmente adecuado para preparar una composición de polisulfona de 4,4'-bifenol que solucione los problemas debidos a las composiciones de B^{ol} PSU de la técnica anterior que se han detallado anteriormente.

Con este objetivo en perspectiva, la presente invención se refiere a un proceso para preparar una composición de polisulfona de 4,4'-bifenol que comprende:

- proporcionar (A) como ingrediente principal de la composición de polisulfona de 4,4'-bifenol, al menos una polisulfona que comprende más de 50% en moles de unidades recurrentes formadas por la reacción de 4,4'-bifenol con al menos un monómero de sulfona SM₁ (B^{ol} PSU),

- proporcionar (B) más de 0,01% en peso, con respecto al peso total de la composición de polisulfona de 4,4'-bifenol, de al menos un compuesto que contiene fósforo elegido entre fosfitos orgánicos y fosfonitos orgánicos, proporcionar (C) al menos una polisulfona que comprende más de 50% en moles de unidades recurrentes formadas por la reacción de bisfenol A con al menos un monómero de sulfona SM₂ (B^{ol} A PSU), y

- mezclar (A), (B) y (C) en estado fundido.

La composición de polisulfona de 4,4'-bifenol preparada por el proceso de acuerdo con la presente invención ventajosamente satisface todas las características de las composiciones de acuerdo con la presente invención, como se ha detallado anteriormente.

Esto implica particularmente que, en el proceso de acuerdo con la presente invención, la cantidad del compuesto que contiene fósforo es preferiblemente de aproximadamente 0,05%, más preferiblemente de aproximadamente 0,09% y aún más preferiblemente de aproximadamente 0,12% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Finalmente, es otro objetivo de la presente invención proporcionar un artículo fabricado a partir de una composición de B^{ol} PSU que soluciona los problemas debidos a los artículos de la técnica anterior fabricados a partir de composiciones de B^{ol} PSU, manteniendo al mismo tiempo todas sus propiedades beneficiosas.

Con este último objetivo en perspectiva, la presente invención se refiere a un artículo fabricado a partir de las composiciones de polisulfona de 4,4'-bifenol detalladas anteriormente, o preparado por el proceso descrito anteriormente para preparar una composición de polisulfona de 4,4'-bifenol.

5 El artículo de acuerdo con la presente invención puede estar semi-acabado o acabado. Puede ser un artículo entero como tal o sólo un elemento de un artículo más complejo.

10 El artículo de acuerdo con la presente invención puede ser particularmente (i) un componente de un dispositivo médico o dental tal como una bandeja médica que puede esterilizarse por vapor o un mango quirúrgico que puede esterilizarse por vapor, (ii) una jaula para animales de laboratorio que puede esterilizarse por vapor (o uno de los componentes complementarios de las jaulas relacionados tales como un frasco de agua), (iii) un componente para proporcionar alimentos tal como una bandeja institucional para alimentos, (iv) un recipiente para soluciones ácidas o alcalinas tal como un portapilas, (v) un componente para cañerías o para un sistema de administración de agua caliente tal como un accesorio o colector, (vi) un accesorio de cañerías para uso en el procesamiento de alimentos, (vii) un componente del interior de aviones, (viii) un componente eléctrico y/o electrónico tal como un conector, una placa de circuito impreso, un interruptor, un relé, un bastidor o un revestimiento aislante de hilo para bobinas, (ix) un componente de dispositivo optoelectrónico tal como una lente, un prisma o una guía de ondas, (x) un conector de fibra óptica, (xi) un dispositivo de seguridad resistente al impacto tal como un yelmo, un casco o una gorra protectora, (xii) un material conformado extruido semiacabado o acabado tal como una placa, una lámina, una película, un filamento, un perfil o un tubo.

20 El artículo de acuerdo con la presente invención se elige preferiblemente entre componentes de dispositivos médicos y dentales.

25 El artículo de acuerdo con la presente invención puede fabricarse por cualquier técnica conocida por el especialista. Son ejemplos no limitantes de estas técnicas moldeo por inyección, termoconformado, moldeo por soplado, extrusión, así como cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente se fabrica por un proceso de moldeo por inyección.

30 La composición de acuerdo con la presente invención presenta normalmente una estabilidad en estado fundido sorprendente a alta temperatura, es decir, a estas altas temperaturas la viscosidad de la composición en estado fundido permanece casi constante a lo largo del tiempo, lo cual hace que sea fácil fabricar artículos basados en dicha composición.

35 Se ha observado que en la composición de acuerdo con la presente invención, no sólo el compuesto que contiene fósforo sino también sorprendentemente la B^o A PSU actúa como estabilizador de la B^o PSU (es decir, los dos contribuyen a minimizar o prevenir la elevación de la viscosidad a alta temperatura). Además, de una manera bastante inesperada para el especialista en la técnica, dicha B^o A PSU y dicho compuesto que contiene fósforo actúan de una manera sinérgica, dando como resultado una composición que tiene una estabilidad en estado fundido sorprendente; este efecto sinérgico se pone de relieve cuando el compuesto que contiene fósforo está presente en una cantidad superior a 0,05% en peso, con respecto al peso total de la composición.

40 Además de conseguir una estabilidad en estado fundido sorprendente, la composición de acuerdo con la presente invención retiene normalmente las propiedades mecánicas clave de la B^o PSU; además, en general es sustancialmente transparente, lo cual aumenta su versatilidad y utilidad comercial para diversos usos.

45 Normalmente se observa que, cuando se procesa una composición de acuerdo con la presente invención, no se acumula una capa carbonizada sobre las paredes de las herramientas que se están usando para su fabricación (por ejemplo - en la matriz en caso de un proceso de extrusión o en la boquilla de inyección en el caso de un proceso de moldeo por inyección) o, cuando se acumula dicha capa carbonizada, su formación tarda una gran cantidad de tiempo. Entonces, no se necesitan más paradas y limpiezas de las instalaciones para retirar la capa carbonizada, o éstas paradas están muy espaciadas. De esta manera, la productividad aumenta y se minimiza la pérdida de producción.

50 El artículo de acuerdo con la presente invención normalmente carece (o carece esencialmente) de pequeñas manchas negras (ya que no se forma material carbonizado o se forma una cantidad muy pequeña de este material) y, por consiguiente, tiene un rendimiento superior una mejor estética, o ambas cosas.

55 **Ejemplo 1** (de acuerdo con la invención) y ejemplos comparativos 1 a 3.

Se prepararon una composición de acuerdo con la invención (composición EI) y tres composiciones opuestas (composiciones CE1, CE2 y CE3). Consistían en los ingredientes indicados en la Tabla 1.

Tabla 1

Identificador de la Composición	CE1	CE2	CE3	EI
(a) B ^{ol} PSU Radel® R-5600 NT	100	100	90	90
(b) Compuesto que contiene fósforo Sandostab® PEPA	---	0,10	---	---
(b') Compuesto que contiene fósforo Irgafos0 168		---		0,15
(c) B ^{ol} A PSU UDEL® PXM-98084	---	---	10,00	9,85
Viscosidad en Estado Fundido				
Viscosidad en estado fundido a $t_0 + 10$ min [410 °C/50 seg ⁻¹ (Pa.s)]	283	287	261	225
Estabilidad de viscosidad en estado fundido VR40 [410 °C/50 seg ⁻¹] (-)	1,59	1,24	1,30	1,12
Propiedades Mecánicas				
Resistencia a la tracción (MPa)	76,3	76,6	76,5	77,0
Módulo de tracción (MPa)	2482	2544	2454	2454
Elongación (%)	7,9	7,8	7,8	7,6
Elongación a la rotura (%)	103	19	69	83

Preparación de las composiciones. Todas ellas se prepararon por mezcla en estado fundido en un extrusor de doble husillo parcialmente engranado cogiratorio de 25 mm Berstorff.

Con la excepción de CE1, se prepararon mezclas de 10 kg por agitación en tambor del compuesto que contenía fósforo (en forma de polvo) y/o la B^{ol} A PSU (en forma de granulado), con la B^{ol} PSU (también en forma granulada), en cubos de plástico de 5 galones (18,93 litros) cerrados herméticamente, durante 20 minutos. Después se suministraron la propia B^{ol} PSU (CE1) o las mezclas (E1, CE2 y CE3) al cuello del extrusor, que se hizo funcionar a 220 rpm, y con una velocidad de producción de 11,5 kg/h. La máquina Berstorff consistía en 7 secciones de cilindros calentados además de la sección de cuello de alimentación no calentada. La primera sección de cilindro calentado se ventilaba a la atmósfera mientras que la sexta sección de cilindro calentado se ventilaba al vacío con niveles de vacío de 500-650 mm Hg. Los parámetros de temperatura de las secciones de cilindro calentado fueron: 315/320/350/345/345/340/345 °C para las secciones de cilindro calentado 1 a 7, respectivamente. La matriz usada era una matriz de doble orificio y se fijó a 345 °C. La temperatura de fusión medida en el extruido polimérico estaba en el intervalo de 390-395 °C. Los cordones que salían del extrusor se enfriaron en un baño de agua y se cortaron en gránulos usando un granulador de corte de cordones convencional.

Determinación de la relación VR₄₀ (que cuantifica la estabilidad en estado fundido de la composición a alta temperatura). Los gránulos formados por extrusión sobre los que se iba a ensayar la estabilidad se secaron a vacío completo (presión por debajo de 71,12 mm Hg) durante al menos 3 horas a 150 °C. Se usó un reómetro capilar Kayeness Galaxy V que tenía un diámetro de orificio de 9,55 mm y equipado con una matriz de 20,32 mm de longitud x 1,02 mm de diámetro. El ángulo de entrada de la matriz era de 120 grados. El cilindro del reómetro se equilibró a 410 °C y después se rellenó con gránulos. Se dejó que los gránulos se fundieran durante 5 minutos, después de lo cual se activó un cronómetro (más adelante se hace referencia a este tiempo como t_0). Se tomó una lectura de la viscosidad a una velocidad de cizallamiento de 50 s⁻¹ a partir del reómetro a $t_0 + 10$ min. A $t_0 + 40$ min se tomó otra lectura a la misma velocidad de cizallamiento. Se registraron las viscosidades a $t_0 + 10$ min y a $t_0 + 40$ min y se calculó la relación entre la viscosidad a $t_0 + 40$ min y la viscosidad a $t_0 + 10$ min; esta relación es la denominada VR₄₀. En una composición ideal, el valor de VR₄₀ debe ser igual a uno.

Determinación de las propiedades mecánicas. Los gránulos formados por extrusión se secaron durante la noche durante un periodo de 16 horas en una estufa de aire a una temperatura de 149 °C antes de moldearse por inyección en barras de tracción ASTM de 0,125 pulgadas de espesor (0,32 cm) y barras de impacto Izod. El moldeo por inyección se realizó en una máquina de moldeo por inyección de husillo recíproco 120-Ton Battenfeld usando parámetros de

temperatura de cilindro de 350, 350 y 355 °C para las secciones de cilindro trasera, media y frontal, respectivamente. La temperatura de la boquilla se fijó a 360 °C. La temperatura del material fundido fue de 390 °C y la temperatura del molde fue de 148 °C. Se usó una presión de inyección de 75 bares. La velocidad del husillo para la plastificación de la resina se estableció a 250 rpm y el tiempo del ciclo de moldeo fue de 35 segundos.

La resistencia a la tracción, el módulo de tracción, la elongación y la elongación a la rotura se midieron de acuerdo con el método ASTM D638.

Resultados sobre la viscosidad en estado fundido y las propiedades mecánicas. El consiguió una excelente relación de estabilidad de la viscosidad en estado fundido VR_{40} a 410 °C de 1,12, que se aproximaba a la relación de viscosidad ideal de 1,00. Por lo tanto, consiguió una mejora de aproximadamente cuatro veces en la estabilidad en estado fundido con respecto a CE1, una mejora de más de dos veces en la estabilidad en estado fundido con respecto a CE3, y no menos de una mejora de dos veces en la estabilidad en estado fundido con respecto a CE2. Además, El consiguió un alto nivel de propiedades mecánicas, muy similar al de las composiciones CE1, CE2 y CE3.

Ejemplo 1' (de acuerdo con la invención) y ejemplos comparativos 1' a 3' -Evaluación de la formación de material carbonizado. Las composiciones E1', CE1', CE2' y CE3', que tenían exactamente la misma naturaleza química que las composiciones respectivas E1, CE1, CE2 y CE3, se prepararon a una mayor escala (escala semi-piloto) usando un extrusor de doble husillo W&P ZSK-40, con 12 cilindros o zonas de temperatura (B1 a B12). Las temperaturas de referencia fueron, respectivamente: 200 °C en B1 (zona de alimentación), 330 °C de B2 a B4, 340 °C de B5 a B6 y 345 °C de B7 a B12. La primera sección de cilindro calentado se ventilaba a la atmósfera mientras que las otras secciones de cilindro calentado se ventilaban al vacío. La velocidad del husillo fue de 300 rpm. Todas las composiciones se procesaron exactamente en las mismas condiciones.

Cuando el ejemplo comparativo 1' se sometió al proceso de extrusión anterior con temperaturas de fusión que se aproximaban a 420 °C, se observó la formación de carbonización y la obstrucción del herramental de la matriz con pequeñas manchas negras que obstruían el orificio de la boquilla de extrusión después de periodos relativamente cortos. Ocurrió esencialmente lo mismo cuando se ensayaron los ejemplos comparativos 2' y 3', pero después de un proceso ligeramente más largo y con una intensidad ligeramente menor. Por el contrario, cuando se ensayó el ejemplo 1 en el mismo proceso y en las mismas condiciones de operación, no se observaron ni la obstrucción del herramental de la matriz ni la presencia de pequeñas manchas negras que obstruyeran el orificio de la boquilla de extrusión incluso después de un largo periodo de tiempo.

REIVINDICACIONES

1. Composición de polisulfona de 4,4'-bifenol que comprende:
 - como ingrediente principal, al menos una polisulfona que comprende más de 50% en moles de unidades recurrentes formadas por la reacción de 4,4'-bifenol con al menos un monómero de sulfona SM₁ (B^{ol} PSU),
 - más de 0,01% en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos un compuesto que contiene fósforo elegido entre fosfitos orgánicos y fosfonitos orgánicos, y
 - al menos una polisulfona que comprende más de 50% en moles de unidades recurrentes formadas por la reacción de bisfenol A con al menos un monómero de sulfona SM₂ (B^{ol} A PSU).
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** la B^{ol} PSU consiste en unidades recurrentes formadas por la reacción de 4,4'-bifenol con al menos un monómero elegido entre 4,4'-dihalodifenilsulfonas.
3. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** comprende al menos 60% en peso, con respecto al peso total de la composición, de la B^{ol} PSU.
4. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el compuesto que contiene fósforo consiste en uno o más fosfitos orgánicos, opcionalmente junto con uno o más fosfonitos orgánicos.
5. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el compuesto que contiene fósforo consiste en tris(2,4-di-t-butil-fenil)fosfito, opcionalmente junto con uno o más fosfonitos orgánicos.
6. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** comprende mas de 0,09% y menos de 0,40% en peso, con respecto al peso total de la composición, del compuesto que contiene fósforo.
7. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** comprende de 3 a 14% en peso, con respecto al peso total de la composición, de la B^{ol} A PSU.
8. Composición de **acuerdo** con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** tiene un índice de viscosidad en estado fundido a 410°C y a una velocidad de cizallamiento de 50 s⁻¹ (VR₄₀) por debajo de 1,20.
9. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** SM₁ se elige entre 4,4'-bis(4-halofenilsulfonil)-1,1-bifenilos y 4,4'-dihalodifenilsulfonas.
10. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** SM_E se elige entre 4,4'-dihalodifenilsulfonas.
11. Artículo fabricado a partir de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
12. Artículo de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque se fabrica por un proceso de moldeo por inyección.