



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 298 517**

51 Int. Cl.:
C08L 81/06 (2006.01)
C08K 5/51 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03728399 .1**
86 Fecha de presentación : **15.04.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1497376**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2005**

54 Título: **Composiciones de poli(ariléter-sulfona) que presentan propiedades de transmitancia de luz altas y de amarillez reducidas y artículos obtenidos a partir de ellas.**

30 Prioridad: **15.04.2002 US 372079 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

73 Titular/es: **Solvay Advanced Polymers, L.L.C.**
4500 McGinnis Ferry Road
Alpharetta, Georgia 30005, US

72 Inventor/es: **El-Hibri, M., Jamal**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 298 517 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de poli(ariléter-sulfona) que presentan propiedades de transmitancia de luz altas y de amarillez reducidas y artículos obtenidos a partir de ellas.

Campo de la técnica

Esta invención se refiere a composiciones de poli(ariléter-sulfona) con un bajo índice de amarillez y una elevada transmitancia de la luz, y a los artículos preparados a partir de las composiciones de poli(ariléter-sulfona), tales como a los componentes para uso médico que se pueden esterilizar con vapor de agua, los recipientes para alimentos y bebidas, que incluyen los recipientes para el almacenamiento de bebidas y biberones para niños, y los componentes para iluminación.

Antecedentes de la invención

Las poli(ariléter-sulfonas) (PAES) son una importante familia comercial de materiales termoplásticos amorfos a temperatura elevada, y de elevadas prestaciones. Estos polímeros son de interés en muchas industrias debido a su combinación de elevada resistencia térmica, resistencia a la hidrólisis en ambientes de vapor de agua y de agua caliente y buena resistencia química en general. Otra razón por la que estos polímeros son de gran utilidad comercial, se debe a que además de ofrecer los atributos contrastados de elevadas prestaciones, son también transparentes, a diferencia de la mayor parte de los materiales semicristalinos que se usan en las aplicaciones a temperaturas elevadas.

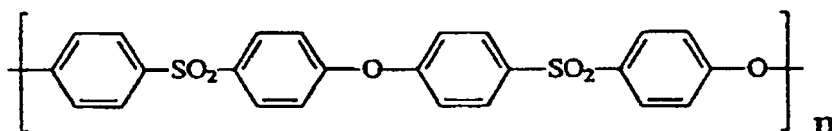
Las poli(ariléter-sulfonas), que incluyen la poli(éter-sulfona) o la poli(fenil-sulfona) se pueden producir mediante una variedad de métodos. Por ejemplo las Patentes de EE.UU. N^{os} 4.108.837 y 4.175.175 describen la preparación de poli(aril-éteres) y en particular la de poli(aril-éter-sulfonas). Se describen en estas patentes diversos procedimientos en una etapa y en dos etapas, cuyas patentes se incorporan en su totalidad en la presente patente como referencia. En estos procedimientos, una sal doble de metal alcalino de un fenol di-hidroxilado se hace reaccionar con un compuesto dihalobencenoide en la presencia de disolventes de sulfona o de sulfóxido bajo condiciones sustancialmente anhidras. En un procedimiento en dos etapas, un fenol dihidroxilado, se convierte en primer lugar, *in situ*, en la presencia de un disolvente de sulfona o de sulfóxido en el derivado de sal de metal alcalino mediante reacción con un metal alcalino o un compuesto de metal alcalino.

La transparencia de las poli(ariléter-sulfonas) permite usos tales como tapas y fundas para las bandejas de esterilización de instrumentos quirúrgicos y dentales que tienen que someterse a esterilización en autoclave con vapor de agua. Otros usos incluyen las jaulas de animales de laboratorio para la investigación médica, el equipo para el tratamiento de productos lácteos, y en particular las máquinas de ordeñar. Los usos en alimentación y bebidas incluyen también usos tales como las jarras y recipientes de servicio de café, la vajilla de uso en los microondas, fundas para los recipientes de la vajilla de cocina y puertas y ventanas de aparatos, tales como los gratinadores de asados a la parrilla. Las características inherentes de resistencia a la inflamabilidad y de baja liberación de humos de las poli(ariléter-sulfonas), y particularmente de las poli(fenil-sulfonas), hacen que este polímero sea de gran interés y utilidad en la industria de tránsito de masas en la que las propiedades de baja liberación de calor durante su combustión y de baja emisión de humos tóxicos de los componentes usados en los compartimientos de los pasajeros son de máxima importancia. La industria aeronáutica en particular ha capitalizado los atributos de su baja inflamabilidad y baja emisión de humos de las poli(fenil-sulfonas) durante muchos años usando esta resina en una variedad de componentes interiores de la cabina.

Mientras que las poli(ariléter-sulfonas) son polímeros transparentes, ellas exhiben artículos obtenidos por colada de color amarillo o ámbar. Este color amarillo/ámbar de los artículos obtenidos por colada no es deseable en un cierto número de los usos descritos anteriormente. En la mayor parte de los casos se tolera debido a la carencia de cualesquiera alternativa viable. En algunos otros casos, tales como en las aplicaciones orientadas al consumidor, en los que el aspecto estético es más importante, los artículos obtenidos por colada de color amarillo o ámbar son inaceptables. Los artículos para el servicio de bebidas calientes o de alimentos calientes orientados al consumidor tales como los servicios de mesa y los biberones son ejemplos de dichas aplicaciones sensibles a su color y a su aspecto. Las características claves de las poli(ariléter-sulfonas) en estas aplicaciones son su buena integridad física/mecánica a temperaturas elevadas, su resistencia al agua caliente así como también su resistencia a los agentes de limpieza, y la seguridad del contacto con los alimentos en virtud de la inercia química de la resina bajo las condiciones de uso.

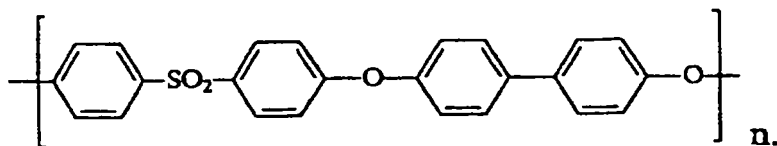
Las poli(ariléter-sulfonas) comercialmente importantes incluyen las poli(éter-sulfonas) (PES) y la poli(fenil-sulfonas) (PPSU). Las PES y las PPSU tienen temperaturas de transición vítrea muy elevadas (~ 200°C) y comprenden las estructuras de unidades repetitivas siguientes:

Poli(éter-sulfona)



ES 2 298 517 T3

Poli(fenil-sulfona)



El número medio de unidades repetitivas, n, por cadena de polímero de los polímeros anteriores es generalmente superior a 30, y más típicamente superior a 40 para asegurar un peso molecular suficientemente elevado para robustecer la integridad física y mecánica de los polímeros cuando se usan en la fabricación de componentes estructurales.

Como se estableció anteriormente, una de las limitaciones de las resinas PAES en los usos relacionados con el consumidor radica en los artículos colados de la resina de color amarillo en su forma natural. La amarillez en la resina natural puede tener grados variables dependiendo de un cierto número de factores. Sin embargo, en la mayor parte de los casos es inaceptable desde un punto de vista estético. La práctica actual para neutralizar o enmascarar la amarillez en las poli(ariléter-sulfonas) se ha limitado hasta ahora a la adición de un colorante violeta o azul intenso. El colorante es eficaz en enmascarar la amarillez, pero produce un aspecto “ahumado” con una reducción sustancialmente concomitante en la transmitancia de la luz visible.

Para que un producto para el manejo de alimentos y bebidas, transparente y moldeado sea atractivo estéticamente, se acepta generalmente que debe cumplir tres requerimientos de propiedades ópticas:

1. Se necesita un bajo índice de amarillez, según se mide comúnmente mediante el método ASTM D-1925. Generalmente es deseable un índice de amarillez inferior a 60, preferiblemente inferior a 40, y más preferiblemente inferior a 30 para un artículo moldeado a un espesor del artículo de 2,54 mm. El índice de amarillez es una propiedad que depende del espesor.

2. Una transmitancia de la luz elevada según se mide comúnmente mediante el método ASTM D-1003 es también un requerimiento clave. Se desean valores de transmitancia de la luz superiores a aproximadamente 50% a un espesor de 2,54 mm. La transmitancia de la luz es también una propiedad que depende del espesor aunque generalmente en un grado inferior al índice de amarillez. Se mide comúnmente a un espesor de 2,54 mm., de tal modo que si los requerimientos de transmitancia se cumplen a un espesor de 2,5 mm, se cumplirán automáticamente a espesores reducidos.

3. Una turbidez baja según se mide mediante el método ASTM D-1003 es también un requerimiento. La turbidez es la relación de la transmitancia de la luz difusa a la transmitancia de la luz total a través de una muestra y ella necesita ser generalmente inferior a 10 y preferiblemente inferior a 6 para una muestra de ensayo de 2,54 mm de espesor. Como el índice de amarillez y la transmitancia de la luz, la turbidez depende también del espesor de la muestra, de tal modo que es importante comparar la turbidez entre diferentes materiales sólo a espesores y características superficiales de las muestras comparables.

Históricamente, Union Carbide, Amoco y a continuación Solvay Advanced Polymers, LLC han medido y rastreado el color de los polímeros de poli(ariléter-sulfona) usando el parámetro interno del factor de color (CF). La industria de plásticos como un conjunto, por otra parte, usa el índice de amarillez (YI) para cuantificar el color de la película y de los artículos moldeados. Es instructivo mirar en primer lugar estas dos cantidades y ver como ellas se relacionan entre sí.

El índice de amarillez y el factor de color son dos cantidades diferentes desde el punto de vista de la definición del parámetro. Sin embargo, para propósitos prácticos, ellas se correlacionan muy bien.

Por definición, el índice de amarillez (YI) se calcula a partir de la ecuación que se muestra a continuación basada en el método ASTM D-1925:

$$YI = [100(1,28 X - 1,06 Z)]/Y$$

donde en la ecuación anterior, X, Y, y Z son los coeficientes tricromáticos de la transmitancia para la luz roja, verde, y azul, respectivamente, en el sistema CIE.

El factor de color (CF) se define como la cantidad siguiente:

$$CF = 270[(x + y)_{\text{muestra}} - (x + y)_{\text{aire}}]/t$$

ES 2 298 517 T3

en la que x e y son las coordenadas de cromaticidad obtenidas mediante la normalización de los coeficientes tricromáticos de la transmitancia X e Y . Las coordenadas de la cromaticidad x e y se calculan a partir de la siguiente ecuación:

$$x = X/(X + Y + Z)$$

$$y = Y/(X + Y + Z)$$

Las X , Y y Z son los componentes tricromáticos de la transmitancia que corresponden a la luz roja, verde y azul, respectivamente basados en la iluminación de la muestra con una fuente normalizada de luz, tal como iluminante C o iluminante D65 de acuerdo con el método ASTM D-1003. La variable t es el espesor de la muestra en pulgadas. Así, a diferencia de YI , el CF es independiente del espesor al menos hasta un espesor del componente moldeado de aproximadamente 1 pulgada (2,54 cm), lo cual es un aspecto atractivo de la cantidad. El factor 270 es un factor elegido de manera arbitraria previsto principalmente para llevar los índices de CF dentro de un intervalo conveniente para trabajar con ellos. Basados en los estudios realizados por Solvay Advanced Polymers, los YI y CF de las poli(ariléter-sulfonas) están muy bien correlacionados (con un coeficiente de correlación $> 0,99$) mediante la siguiente ecuación para medidas sobre muestras de 2,54 mm de espesor:

$$YI = 0,19(CF)$$

de tal manera que un factor de color de 100, por ejemplo, indica un índice de amarillez de aproximadamente 19 sobre la misma muestra.

Como se mencionó anteriormente, el índice de amarillez, la transmitancia de la luz y la turbidez, son todas ellas propiedades que dependen del espesor de tal modo que se requiere informar del espesor junto con estas medidas. Preferiblemente se deben medir múltiples espesores para mostrar la dependencia de estas propiedades con el espesor sobre un intervalo práctico de espesores.

Es deseable producir una PAES con un reducido CF y turbidez e incrementada transmitancia para los artículos moldeados para el consumidor. Para conseguir factores de color bajos, son necesarias mejoras en la tecnología bien en o en ambas por el lado del procedimiento de síntesis y en la estabilización de los gránulos suministrados a los clientes para la prevención de una generación adicional de color durante la fabricación en masa fundida en los artículos moldeados por inyección.

Sumario de la invención

Existe una necesidad en la técnica de la composición de polímeros de una composición de polímero clarificado, resistente químicamente, de resistencia elevada, a temperatura elevada que tenga una combinación de elevada transmitancia, bajo índice de amarillez, y baja turbidez. Existe una necesidad en la técnica del moldeo de los termoplásticos de composiciones de polímeros con temperatura de transición vítrea elevada y resistencia elevada con un índice de amarillez bajo.

Estas y otras necesidades se cumplen mediante ciertas realizaciones de la presente invención, que proporcionan una composición de polímero de poli(ariléter-sulfona) que comprende una poli(éter-sulfona) o una poli(fenil-sulfona). La composición incluye también un compuesto orgánico que contiene fósforo, un abrillantador óptico, y opcionalmente, un colorante.

Las necesidades establecidas más antiguas se cumplen también mediante ciertas realizaciones de la presente invención que proporcionan una composición de poli(ariléter-sulfona) que comprende una poli(éter-sulfona) o una poli(fenil-sulfona); desde 30 a 3000 ppm de un estabilizador en masa fundida orgánico que contiene fósforo; y al menos uno de los aditivos siguientes: desde 0,1 ppm a 200 ppm de un colorante azul a violeta; y desde aproximadamente 1 ppm a 10.000 ppm de un abrillantador óptico.

Las necesidades establecidas más antiguas se cumplen también mediante ciertas realizaciones de la presente invención que comprenden una composición de polímero de poli(ariléter-sulfona) que comprende una poli(éter-sulfona) o una poli(fenil-sulfona). La composición comprende además un compuesto orgánico que contiene fósforo, un colorante, y un abrillantador óptico.

Las necesidades establecidas más antiguas se cumplen además mediante ciertas realizaciones de la presente invención que consisten en una poli(éter-sulfona) o en una poli(fenil-sulfona), y un compuesto orgánico que contiene fósforo, y al menos uno de un colorante, y un abrillantador óptico.

Las necesidades establecidas más antiguas se cumplen además mediante ciertas realizaciones de la presente invención que consisten en una poli(éter-sulfona) o una poli(fenil-sulfona), al menos compuesto orgánico que contiene fósforo, un colorante, y un abrillantador óptico.

Las necesidades establecidas más antiguas se cumplen además mediante ciertas realizaciones de la presente invención que consisten en una poli(éter-sulfona) o una poli(fenil-sulfona), un fosfito orgánico y/o fosfonito orgánico, un colorante azul a violeta, y un abrillantador óptico orgánico.

5 Las necesidades establecidas más antiguas se cumplen además mediante ciertas realizaciones de la presente invención que incluyen artículos fabricados en masa fundida, moldeados por inyección, moldeados por compresión, extruidos, moldeados por soplado, moldeados por inyección-compresión híbrida, o termoconformados preparados a partir de una composición de polímero de poli(ariléter-sulfona) que comprende una poli(éter-sulfona) o una poli(fenil-sulfona). La composición incluye un compuesto orgánico que contiene fósforo y al menos uno de los aditivos
10 siguientes: un colorante y un abrillantador óptico.

Los esquemas de estabilización en masa fundida adecuados han sido identificados que inhiben el desarrollo del color inducido térmicamente durante las operaciones de tratamiento. En ciertas realizaciones de la presente invención un aditivo de estabilización en masa fundida se combina con cantidades trazas de un colorante de azul a violeta y/o
15 un abrillantador óptico para compensar todo o parte de la amarillez que permanece en la resina. Se han conseguido factores de colores reducidos, una transmitancia incrementada, y unos buenos aspectos estéticos globales en placas moldeadas basadas en realizaciones de esta invención.

La presente invención se refiere a la limitación de la amarillez de larga duración en las poli(ariléter-sulfonas) permitiendo de este modo composiciones modificadas que alcanzan los niveles de claridad necesarios para aplicaciones que requieren un buen aspecto estético a ser posible durante la primera vez. La presente invención supera las limitaciones de larga duración en las poli(ariléter-sulfonas) al permitir, por primera vez, la producción de poli(ariléter-sulfonas) de bajo amarillez y baja turbidez con características de elevada transmitancia de la luz a lo largo del espectro visible.

25 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 contrasta de manera gráfica la transmitancia de la luz frente a la longitud de onda de las composiciones de poli(ariléter-sulfona) moldeadas de la presente invención y las composiciones de poli(ariléter-sulfonas) moldeadas de la técnica anterior.

30

Descripción detallada de la invención

La presente invención permite la producción de artículos de poli(ariléter-sulfonas) moldeados con transmitancia de la luz mejorada y una amarillez reducida. La presente invención proporciona recipientes de almacenamiento de alimentos y bebidas, componentes para uso médico y componentes útiles en los interiores de tránsito de masas de baja amarillez, elevada transmitancia de la luz y peso ligero. La presente invención permite la producción de recipientes para el servicio de alimentos y bebidas con buen aspecto estético, tenaces y de peso ligero, tales como la vajilla para su uso en microondas y biberones, componentes para uso médico resistentes químicamente y que se esterilizan con vapor de agua tales como componentes de suministro de nutrientes por vía intravenosa y de suministro de fármacos por vía
40 intravenosa y tapas para los recipientes que contienen instrumentos quirúrgicos que se esterilizan con vapor de agua. La presente invención permite también la producción de envases rígidos y flexibles a base de poli(ariléter-sulfonas). La presente invención permite además la producción de acristalamientos. Además, la presente invención permite la producción de componentes usados en iluminación tales como difusores y pantallas decorativas, particularmente aquellas para su uso en interiores con tránsito de masas tales como autobuses, trenes o aviones comerciales en los que la necesidad de una resistencia a la inflamabilidad es crítica. La presente invención permite además el manejo y el moldeo a temperatura elevada de la poli(ariléter-sulfona) sin la disminución concomitante en la transmitancia de la luz y una amarillez incrementada observado en las composiciones de poli(ariléter-sulfona) de la técnica anterior. Estos beneficios se proporcionan mediante una composición de poli(ariléter-sulfona) que comprende pequeñas cantidades de aditivos seleccionados de compuestos orgánicos que contienen fósforo, abrillantadores ópticos y colorantes de azul
45 a violeta.

Esta invención elimina el aspecto amarillo de las composiciones de poli(éter-sulfona) y de poli(fenil-sulfona). La eliminación del aspecto amarillo es deseable, o requerida para algunos artículos para el consumidor tales como los biberones en los que los aspectos estéticos son importantes y en los que el consumidor se ha acostumbrado al aspecto de “claridad del cristal” del policarbonato. El colorante violeta ZIRS Oil Violet™, se ha usado para enmascarar la amarillez en las resinas de poli(ariléter-sulfonas). Mientras que este colorante es eficaz en la eliminación de la amarillez, él reduce también significativamente las propiedades de transmitancia de la luz de la resina debido a la fuerte absorción en la región azul-verde del espectro. Son deseables alternativas al colorante ZIRS Oil Violet™ que neutralicen el aspecto amarillo de las composiciones de poli(ariléter-sulfona) sin afectar de manera adversa a las
50 propiedades de transmitancia de la luz.

Ciertas realizaciones de la invención descritas en la presente invención se basan en el uso de una mezcla de aditivos compuesta de: (1) un compuesto orgánico que contiene fósforo añadido para el propósito de limitar además el desarrollo de la amarillez en la composición como consecuencia del tratamiento en masa fundida de la composición durante el procedimiento de mezcla o durante el procedimiento de fabricación subsiguiente usado por el fabricante o por el usuario final; (2) un abrillantador óptico añadido para el propósito de mejorar la transmitancia de la luz a lo largo del espectro visible; (3) uno o más colorantes en el intervalo de color del azul al violeta. El sistema de aditivos descrito anteriormente se puede incorporar mediante métodos conocidos en la técnica. Los ejemplos incluyen

ES 2 298 517 T3

la mezcla en masa fundida mediante su composición y mezcla en masa fundida de gránulos de resina virgen con gránulos concentrados (conocido también como una mezcla maestra) que contienen una carga elevada de los aditivos.

5 En el método del concentrado o de la mezcla maestra, una mezcla de los aditivos deseados se mezcla en masa fundida dentro del polímero de PAES base a cargas sustancialmente más elevadas (por ejemplo de 5 a 10 veces) que los niveles diana de estos aditivos para producir gránulos homogéneos con una presencia concentrada de los aditivos. A continuación los gránulos de la mezcla maestra se mezclan en un tambor giratorio con gránulos virgen de PAES y se moldean o extruyen por inyección o se fabrican de otro modo en masa fundida en su forma final. Este método ofrece el beneficio de eliminar los incrementos de la amarillez que se pueden originar en la formulación completa de la mezcla en masa fundida, ya que sólo el concentrado/mezcla maestra (por ejemplo un 10% de la resina) necesita su
10 mezcla en masa fundida en este caso.

Esta invención se refiere a las composiciones de poli(ariléter-sulfona) que se modifican para obtener una amarillez reducida y una transmitancia de la luz incrementada en el espectro visible para permitir la producción de artículos moldeados más agradables estéticamente con características de claridad mejoradas. A través del uso de ciertas realizaciones de esta invención, se pueden producir artículos moldeados de poli(ariléter-sulfona) que exhiben valores de transmitancia de la luz por el método ASTM D-1003 de > 60% e índices de amarillez < 30 según se mide mediante ASTM D-1925, realizados ambos ensayos sobre muestras de 2,5 mm de espesor.
15

20 Esta invención se refiere a composiciones de poli(ariléter-sulfona) que tienen un bajo color y amarillez y una elevada transmitancia de la luz a lo largo del espectro visible. Las composiciones de acuerdo con ciertas realizaciones de esta invención comprenden poli(ariléter-sulfona) a la que se añade desde aproximadamente 30 ppm a aproximadamente 3000 ppm de estabilizador en la masa fundida orgánico que contiene fósforo y al menos uno de los aditivos siguientes:

- 25 1. desde 1 ppm a 10.000 ppm de un abrillantador óptico, y
2. desde 0,1 a 200 ppm de uno o más colorantes de azul a violeta. La cantidad de los aditivos se basa en el peso de la poli(ariléter-sulfona).

30 Ciertas otras realizaciones de la presente invención comprenden una poli(éter-sulfona) o una poli(fenil-sulfona) y desde 100 ppm a 1.500 ppm de un estabilizador en la masa fundida orgánico que contiene fósforo y al menos uno de los aditivos siguientes:

- 35 1. desde 10 ppm a 1.000 ppm de un abrillantador óptico, y
2. desde 1 ppm a 20 ppm de uno o más colorantes de azul a violeta, basado en el peso de la poli(ariléter-sulfona)

40 Ciertas otras realizaciones de esta invención comprenden además una poli(ariléter-sulfona) a la que se añade desde 30 a 3.000 ppm de un aditivo seleccionado del grupo que consiste en fosfitos y fosfonitos orgánicos y mezclas de los mismos, y desde 1 ppm a 10.000 ppm de un abrillantador óptico y/o desde 0,1 a 200 ppm de uno o más colorantes de azul a violeta.

45 Otras ciertas realizaciones de la presente invención comprenden desde 100 a 1.500 ppm de un aditivo seleccionado del grupo que consiste en fosfitos y fosfonitos orgánicos y mezclas de los mismos, y desde 10 a 1.000 ppm de un abrillantador óptico, y/o desde 1 a 20 ppm de uno o más colorantes de azul a violeta.

50 Ciertas realizaciones adicionales de la presente invención comprenden desde 200 a 800 ppm de un aditivo seleccionado del grupo que consiste en fosfitos y fosfonitos orgánicos y mezclas de los mismos, y desde 50 a 500 ppm de un abrillantador óptico, y/o desde 2 a 15 ppm de uno o más colorantes de azul a violeta.

55 Ciertas realizaciones de presente invención incluyen composiciones de poli(éter-sulfona) que exhiben una transmitancia de la luz de al menos un 60% y una turbidez de menos del 5% cuando se miden en muestras de un espesor de 2,54 mm usando el método ASTM D-1003. Ciertas otras realizaciones de composición de poli(éter-sulfona) de la presente invención exhiben además 1) un índice de amarillez (YI) de menos de 30 según se mide de acuerdo con ASTM D-1925 en nuestras de 2,54 mm de espesor, ó 2) un factor de color (CF) de menos de aproximadamente 150.

60 Ciertas realizaciones de la presente invención incluyen composiciones de poli(fenil-sulfona) que exhiben una transmitancia de la luz de al menos un 50% y una turbidez de menos del 5,5% cuando se miden en muestras de un espesor de 2,54 mm usando el método ASTM D-1003. Ciertas otras realizaciones de composición de poli(fenil-sulfona) de la presente invención exhiben además 1) un índice de amarillez (YI) de menos de 54 según se mide de acuerdo con ASTM D-1925 en nuestras de 2,54 mm de espesor, ó 2) un factor de color (CF) de menos de aproximadamente 280.

65 El sistema de aditivo incluido dentro del alcance de esta invención se puede añadir bien mediante mezcla directa o durante la etapa de fabricación de la pieza a través del uso de una mezcla maestra que contiene una forma concentrada del sistema de aditivo.

Las poli(ariléter-sulfonas) adecuadas incluidas en el alcance de esta invención incluyen la poli(éter-sulfona) y la poli(fenil-sulfona), y sus copolímeros y mezclas miscibles de las mismas. La poli(éter-sulfona) está disponible comercialmente de un cierto número de fuentes. La estructura principal del polímero de poli(éter-sulfona) básico se basa en la reacción de policondensación de 4,4'-dicloro-difenil-sulfona con 4,4'-dihidrodifenilsulfona (bisfenol S) en una relación molar próxima a 1:1. Los copolímeros de poli(éter-sulfona) en los que una parte pequeña del bisfenol S está sustituida con uno o más de otros compuestos monómeros dihidroxi aromáticos están también dentro del alcance de la definición de la poli(éter-sulfona) que se puede usar en la práctica de esta invención. Los otros monómero dihidroxi aromáticos que se pueden usar en conjunción con el bisfenol S incluyen pero no se limitan a hidroquinona, 4,4'-dihidro-xidifenilo (bifenol), bisfenol A, y 4,4'-dihidroxidifenil-éter). El componente más pequeño de monómero dihidroxi aromático, tal como la hidroquinona, se puede usar en relaciones molares respecto al bisfenol A de hasta aproximadamente 30/70 mientras que la relación de la 4,4'-dihalo-difenilsulfona a la combinación total de monómeros dihidroxi aromáticos usada se mantiene próxima a 1:1 sobre una base molar. Una fuente que sirve de ejemplo de una poli(éter-sulfona) que contiene un componente más pequeño de monómero dihidroxi aromático es RADEL[®] A, disponible de Solvay Advanced Polymers, LLC. La poli(éter-sulfona) RADEL[®] A es el producto de policondensación de 4,4'-diclorodifenilsulfona con 4,4'-dihidroxidifenilsulfona y la hidroquinona hechas reaccionar en las relaciones molares de aproximadamente 1:0,75:0,25. La poli(fenil-sulfona) está disponible como RADEL[®] R de Solvay Advanced Polymers, LLC. La poli(fenil-sulfona) está basada en la reacción de poli-condensación de 4,4'-dihalodifenilsulfona con 4,4'-dihidro-xidifenilo. Como se mencionó con respecto a la poli(éter-sulfona), los copolímeros basados en la incorporación de un componente pequeño de monómero dihidroxi aromático, de hasta aproximadamente 30% en moles con el 4,4'-dihidroxi-difenilo caen dentro del alcance de la definición de la poli(fenil-sulfona) que se puede usar en esta invención.

Cualquier abrillantador óptico orgánico que sea soluble en las poli(ariléter-sulfonas) es adecuado para su uso en la presente invención. Un abrillantador óptico es un compuesto que absorbe la luz en la región cercana al UV y re-emite o hace fluorescente la energía absorbida en el intervalo visible. Los fosfitos orgánicos y los fosfonitos orgánicos específicos descritos en la presente invención no se deben considerar como una limitación sobre los compuestos que están dentro de la región de posibles realizaciones de la invención. No existen limitaciones sobre los colorantes azul a violeta que se pueden usar, excepto que por limitaciones prácticas dichos colorantes deben ser solubles en la poli(ariléter-sulfona) y deben poseer suficiente estabilidad térmica para permitir la incorporación en estos polímeros de temperatura elevada vía su mezcla en masa fundida.

La presente invención permite la producción de artículos moldeados de poli(ariléter-sulfona) con transmitancia de la luz mejorada y amarillez reducida. La presente invención permite el manejo y el moldeo a temperatura elevada de la poli(ariléter-sulfona) sin la disminución concomitante de la transmitancia de la luz y del incremento de la amarillez observadas en las composiciones de poli(ariléter-sulfona) de la técnica anterior.

Los estabilizadores en masa fundida orgánicos que contienen fósforo adecuados para su uso en la práctica de esta invención pueden ser desde la familia del fosfito o del fosfonito o mezclas de los mismos. Los fosfitos adecuados incluyen los fosfitos aromáticos mono y dialquil sustituidos. En ciertas realizaciones de la presente invención los fosfitos son fosfitos aromáticos sustituidos con ditercbutilo, tales como el fosfito de tris(2,4-di-terc-butil-fenilo). En otras ciertas realizaciones de la presente invención los fosfitos adecuados incluyen aquellos que contienen el resto de pentaeritritol. Estos incluyen compuestos tales como: di-fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-fenil) pentaeritritol, di-fosfito de di-estearil pentaeritritol, y el di-fosfito de bis(2,4-dicumilfenil) pentaeritritol. Los fosfonitos aromáticos son también adecuados en ciertas realizaciones de esta invención, y particularmente los mono y di-fosfonitos aromáticos. Un fosfonito particularmente adecuado es el tetraquis(2,4-di-terc-butilfenil) [1,1-bifenil]-4,4'-diilbisfosfonito. En ciertas realizaciones de esta invención este fosfonito se usa en combinación con un fosfito de los fosfitos descritos anteriormente. En ciertas realizaciones de esta invención el fosfito usado en combinación con el fosfonito es el fosfito de tris(2,4-terc-butilfenilo). En dichas mezclas se prefiere que el fosfonito sea el componente más importante y el fosfito el menos importante. Una composición estabilizadora que cumple esta descripción se vende comercialmente bajo la marca comercial Sandostab PEPQ[™]. El Sandostab PEPQ[™] se ha encontrado que es particularmente bien adecuado para su uso en la práctica de esta invención.

Algunos estabilizadores en masa fundida orgánicos que contienen fósforo incluyen Weston 618[™], Weston TLP[™], y Ultrinox 626[™] disponibles de General Electric Specialty Chemicals, Inc. El Irgafos 168[™] es un fosfito disponible de Ciba Specialty Chemicals, Inc. Otros fosfitos orgánicos adecuados incluyen Doverphos S-9228[™] que es un di-fosfito de bis(2,4-dicumilfenil) pentaeritritol disponible de Dover Chemicals.

Los abrillantadores ópticos y un colorante adecuados se listan en la Tabla 2. Calco Oil Violet ZIRS[™] es un colorante de antracénodiona disponible de BASF. El Eastobrite OB-1[™] y el OB-3[™] son abrillantadores ópticos a base de bisbenzoxazol disponible de Eastman Chemical Co. El OB-3[™] difiere del OB-1[™] en que él incluye una pequeña cantidad de un colorante azul mezclado previamente en el mismo por el suministrador. El OB-1[™] no contiene dicho colorante.

ES 2 298 517 T3

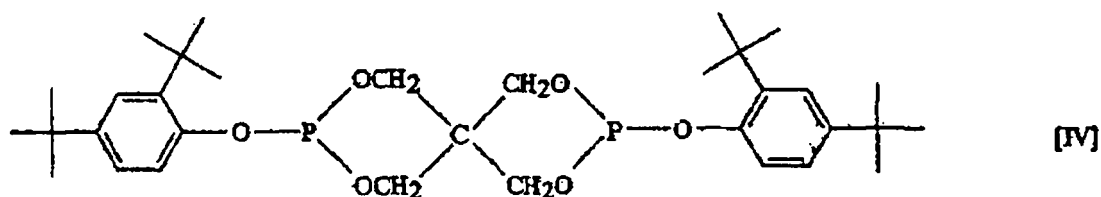
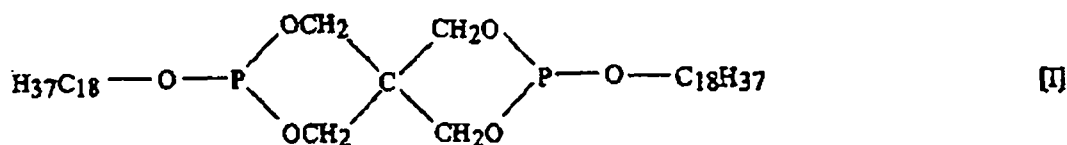
TABLA 1

Estabilizadores en la masa fundida que contiene fósforo seleccionados adecuados para su uso en la práctica de esta invención			
Nombre comercial	Nombre químico	Suministrador	Estructura química
Weston 618™	di-fosfito de diestearil pentaeritritol	GE Specialty Chemicals, Inc.	I
Sandostab PEPQ™	Mezcla de tres fosfonitos y un fosfito	Clariant Corp.	II
Irgafos 168™	Fosfito de tris(2,4-di-terc-butil fenilo)	Ciba Specialty Chemicals, Inc.	III
Ultranox 626™	di-fosfito de bis(2,4-di-terc-butil fenilo) penta-eritritol	GE Specialty Chemicals, Inc.	IV
Weston TLP™	Fosfito de tri-laurilo	GE Specialty Chemicals, Inc.	V

TABLA 2

Un colorante y abrillantadores ópticos adecuados para su uso en la práctica de esta invención			
Nombre comercial	Nombre químico	Suministrador	Estructura química
Calco Oil Violet ZIRS™	1-hidroxi-4-((4-metilfenil)amino)-9,10-antracenediona	BASF	VI
Eastobrite OB-1™	2,2'-(1,2-etenodildi-4,1-fenilen) bisbenzoxazol	Eastman Chemical Co	VII
Eastobrite OB-3™	2,2'-(1,2-etenodildi-4,1-fenilen) bisbenzoxazol	Eastman Chemical Co	VII

Las estructuras químicas de los fosfitos y los fosfonitos listados en la Tabla 1.



ES 2 298 517 T3

La composición y estructura de PEPQ™

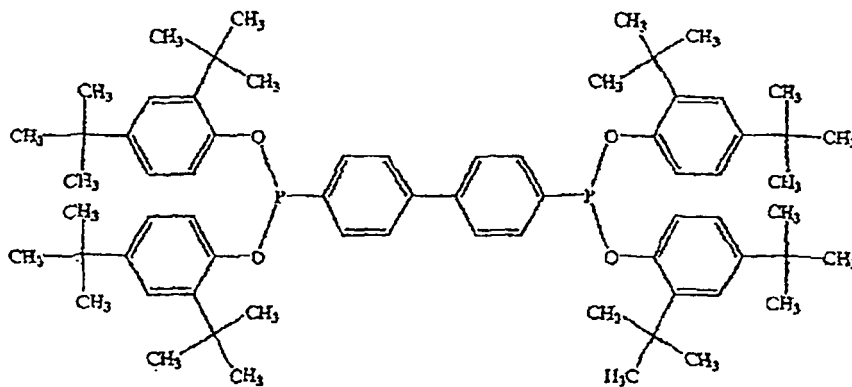
5

(c. 43%)

10

15

20



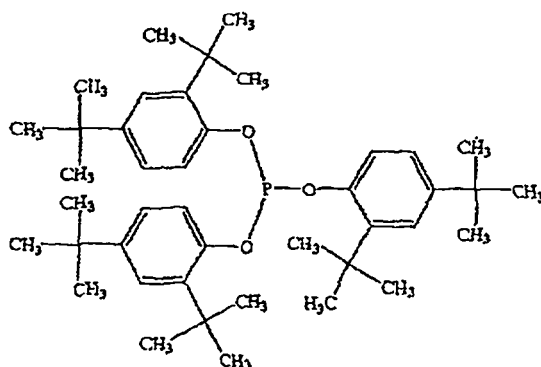
(ca. 17%)

25

30

35

40



(c. 17%)

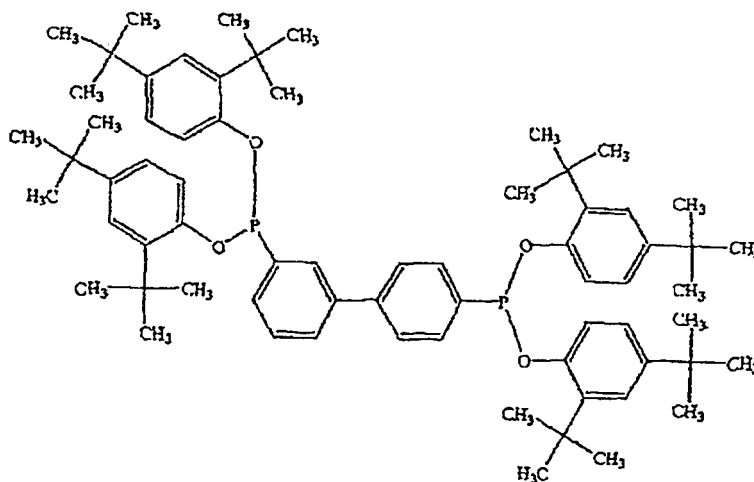
45

50

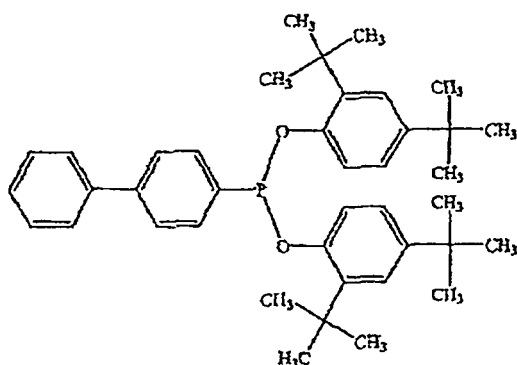
55

60

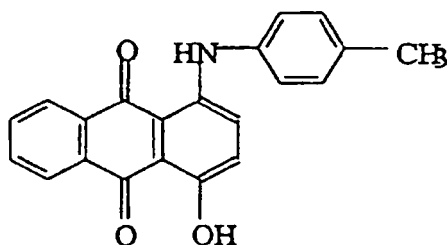
65



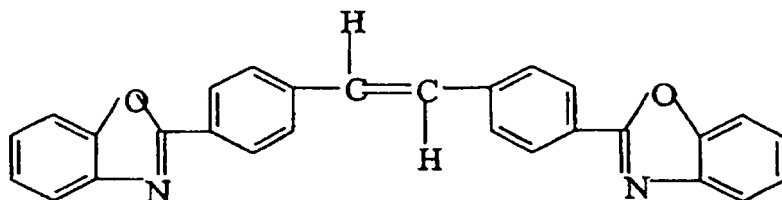
(c. 13%)



Las estructuras químicas del colorante violeta y de los abrillantadores ópticos listados en la Tabla 2.



[VI]



[VII]

Además de los aditivos requeridos en la práctica de esta invención, se pueden incorporar otros aditivos para conseguir otros atributos de comportamiento o de tratamiento prescritos. Estos pueden incluir pero no se limitan a: lubricantes, agentes de desmoldeo, agentes antiestáticos, absorbentes del UV, retardantes de la llama, agentes anti-formación de niebla y agentes deslustradores.

Los métodos investigados para proporcionar un enmascaramiento y eliminación de la amarillez mejorada incluyen el uso de abrillantadores ópticos, colorantes de azul a violeta, el uso de un estabilizador en la masa fundida para limitar la elevación del color durante el tratamiento, y combinaciones de estos métodos. Las formulaciones de poli(éter-sulfona) y poli(fenil-sulfona) preparadas se listan en las Tablas 3 y 4. Los aditivos se añaden en las cantidades mostradas y el resto de las composiciones es la poli(ariléter-sulfona). Estas formulaciones se prepararon mediante mezcla en masa fundida sobre un extrusor de doble husillo ZSK-40 Wemer-Pleiderer de 40 mm usando una boquilla de perforación de 4 x 3 mm, una rpm del husillo de aproximadamente 250, una velocidad de producción de aproximadamente 91 kg/h y una temperatura de fusión de 380-390°C con el fin de simular la producción en escala comercial de estos materiales. Las propiedades ópticas se midieron de acuerdo con los métodos listados en la Tabla 5 en placas de color moldeadas por inyección de 5,08 cm x 7,6 cm que tenían un espesor de 2,54 mm.

ES 2 298 517 T3

TABLA 3

Composiciones de poli(éter-sulfona)							
Ejemplos							
Componentes	C1	C2	C3	C4	C5	C6	1
RADEL® A-200 NT	100%	100%	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto
Calco Oil Violet ZIRS™	-	-	10 ppm	-	-	5 ppm	5 ppm
EASTOBRITE OB-3™	-	-	-	100 ppm	200 ppm	200 ppm	200 ppm
Estabilizador PEPQ™	-	-	-	-	-	-	500 ppm
Comentarios	Control virgen, sin extruir	Control extruido	-	-	-	-	-

TABLA 4

Composiciones de poli(fenil-sulfona)					
Ejemplos					
Componentes	C7	C8	2	3	C9
RADEL® R-5000 NT	100 %	100 %	Resto	Resto	100 %
ZIRS Oil of Violet™	-	-	5 ppm	5 ppm	-
EASTOBRITE OB-3™	-	-	200 ppm	200 ppm	-
Estabilizador PEPQ™	-	-	-	500 ppm	-
Comentarios	Control virgen, sin extruir	Control extruido	-	-	Control virgen, sin extruir

Las 12 muestras anteriores se moldearon por inyección en placas de color (5,08 cm x 7,6 cm x 0,25 cm) y las placas se escalonaron en tres espesores (0,33 cm, 0,254 cm, y 1,77 cm). Las placas escalonadas se usaron para su comparación visual entre los diferentes materiales mientras que las placas de color se usaron para generar las propiedades ópticas. Las propiedades ópticas medidas incluían lo siguiente: % de transmitancia de la luz, turbidez, factor de color, índice de amarillez, y coordenadas tri-cromáticas X, Y, Z. Las propiedades ópticas se ensayaron según se describe en la Tabla 5. Los resultados se presentan en las Tablas 6 y 7. La transmitancia de las placas muestra moldeadas en un cierto número de longitudes de onda que se extienden a través del espectro visible se proporciona en las Tablas 8 y 9. La transmitancia de la luz frente a la longitud de onda se representa para un cierto número de ejemplos en la Figura 1. Todos los datos de las Tablas 6-9 y de la Figura 1 se basan en placas de muestra de 2,54 mm de espesor.

TABLA 5

Métodos de ensayo		
Ensayo	Método	Descripción/Condiciones
Índice de amarillez	ASTM D-1925	Espesor nominal de la muestra = 2,54 mm
Transmitancia de la luz	ASTM D-1003	Espesor nominal de la muestra = 2,54 mm
Turbidez	ASTM D-1003	Espesor nominal de la muestra = 2,54 mm; se usó un espectrofotómetro más bien que un aparato medidor de la turbidez
Factor de color		Método de ensayo descrito en los Antecedentes de la Invención

ES 2 298 517 T3

TABLA 6

Propiedades ópticas de los Controles/Ejemplos Comparativos C1-C6 y el Ejemplo 1							
Ejemplos							
Información del ensayo:	C1	C2	C3	C4	C5	C6	1
Transmitancia de la luz "Y" (%)	71,39	56,63	52,36	60,24	60,54	59,13	62,68
X	68,64	55,30	51,49	58,49	58,60	57,46	60,59
Z	54,69	45,94	49,70	48,72	48,55	50,95	56,25
Factor de color	201,4	220,0	130,1	193,7	199,7	172,6	147,2
Índice de amarillez	38,76	41,63	25,04	38,31	38,66	32,83	28,38
Turbidez (%)	3,09	10,9	8,49	7,76	7,54	7,14	4,54

TABLA 7

Propiedades ópticas de los Controles/Ejemplos Comparativos C7-C9 y los Ejemplos 2 y 3					
Ejemplos					
Información del ensayo:	C7	C8	2	3	C9
Transmitancia de la luz "Y" (%)	54,12	50,72	55,07	50,34	71,88
X	52,70	49,06	53,05	48,29	69,12
Z	31,39	32,61	36,87	37,24	56,11
Factor de color	332,8	302,0	275,8	237,1	213,1
Índice de amarillez	62,91	55,40	52,09	44,13	40,1
Turbidez (%)	6,76	6,18	5,21	5,43	3,17

TABLA 8

Transmitancia a diferentes longitudes de onda de luz visible para controles/ejemplos comparativos C1-C6 y Ejemplo 1							
Ejemplos							
Longitud de onda (nm)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	1
400	17,15	22,01	24,54	0,01	0,01	0,01	0,01
420	29,67	29,28	32,69	21,23	16,76	20,93	20,61
440	41,05	35,54	39,29	39,59	40,01	42,09	47,16
460	49,50	40,67	44,03	44,03	44,51	46,32	51,48
480	55,62	44,54	47,18	48,34	48,65	50,07	55,29
500	61,77	48,83	49,66	52,25	52,85	53,58	58,59
520	66,19	52,00	50,71	55,78	56,19	55,94	60,51
540	69,71	54,72	51,04	58,69	58,90	57,66	61,62
560	73,51	58,02	51,64	61,41	61,87	59,62	62,89
580	75,78	60,17	52,73	63,49	63,76	61,15	63,76
600	76,95	61,51	54,34	65,46	65,38	62,75	65,28
620	79,36	63,92	58,30	67,26	67,45	65,55	68,05
640	80,67	65,55	62,88	68,95	69,26	68,39	71,39
660	81,58	66,77	66,94	70,56	71,12	71,04	75,07
680	82,62	68,11	70,10	71,78	72,58	73,09	77,51
700	82,84	68,75	72,16	72,91	73,42	74,32	78,87

ES 2 298 517 T3

TABLA 9

5
10
15
20
25
30
35
40
45

Transmitancia a diferentes longitudes de onda de luz visible para controles/ejemplos comparativos C7-C9 y los ejemplos 2 y 3					
Ejemplos					
Longitud de onda (nm)	C7	C8	2	3	C9
400	5,28	0,01	0,01	0,01	18,02
420	13,82	7,75	9,01	6,30	31,00
440	22,04	24,58	27,97	29,16	42,41
460	28,62	30,55	34,65	35,51	50,59
480	34,41	36,05	40,38	40,61	56,82
500	40,74	41,28	45,88	44,99	62,38
520	46,85	46,01	50,44	48,00	66,98
540	51,86	49,27	53,59	49,47	70,56
560	56,42	51,79	56,30	50,52	73,70
580	59,65	53,80	58,25	51,31	75,95
600	62,01	56,13	60,40	53,33	77,63
620	64,97	59,45	63,57	56,75	79,39
640	67,16	63,43	67,19	61,77	80,67
660	68,87	67,46	70,96	67,83	81,63
680	70,52	70,33	73,61	71,92	82,51
700	71,58	72,42	75,27	74,21	83,15

Los datos muestran que:

50
55
60
65

1. Las composiciones de poli(éter-sulfona) moldeadas de acuerdo con la presente invención tienen transmitancia de la luz más elevada que la composición de poli(éter-sulfona) (C2) extruida y la composición de poli(éter sulfona) con sólo el aditivo colorante (C3) a lo largo del intervalo de longitudes de onda visibles.

2. Las composiciones de poli(éter-sulfona) moldeadas con estabilizador en la masa fundida PEPQTM (por ejemplo, el Ejemplo 1) se caracterizan por índices de amarillez reducidos en contraste con los de la poli(éter-sulfona) virgen y extruidas (C1 y C2), composiciones con solo el aditivo de abrillantador óptico (C4, C5), y las composiciones en las que están incluidos tanto un abrillantador óptico como un colorante pero no un estabilizador en la masa fundida que contiene fósforo (C6).

3. Las composiciones de poli(éter-sulfona) y de poli(fenil-sulfona) moldeadas de acuerdo con la presente invención muestran todas niveles de turbidez aceptables por debajo de 10%.

4. Las composiciones de poli(fenil-sulfona) moldeadas de acuerdo con la presente invención (por ejemplo, el Ejemplo 2) se caracterizan por índices de amarillez más bajos que la poli(fenil-sulfona) extruida (C7) mientras que mantienen esencialmente la misma transmitancia de la luz a través del espectro visible.

ES 2 298 517 T3

5. Las composiciones de poli(fenil-sulfona) moldeadas de acuerdo con la presente invención (Ejemplos 2 y 3) tienen una turbidez reducida con respecto a la poli(fenil-sulfona) extruida (C7) y una composición en la que tanto un abrillantador óptico como un colorante están incluidos pero no un estabilizador en la masa fundida que contiene fósforo (C8).

5

Los datos de los ejemplos presentados ilustran que las composiciones PAES de acuerdo con la presente invención tienen las cualidades ópticas deseadas necesarias para la formación de artículos moldeados para usos finales que demandan un aspecto estético.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero de poli(ariléter-sulfona) que comprende:

una poli(éter-sulfona) o una poli(fenil-sulfona);

un compuesto orgánico que contiene fósforo; y

un abrillantador óptico.

2. Una composición de polímero de poli(ariléter-sulfona) de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un colorante.

3. Una composición de polímero de poli(ariléter-sulfona) que comprende:

una poli(éter-sulfona) o una poli(fenil-sulfona);

desde 30 ppm a 3000 ppm de un estabilizador de la masa fundida orgánico que contiene fósforo; y

al menos uno de los siguientes aditivos:

desde 0,1 ppm a 200 ppm de colorante azul a violeta; y

desde 1 ppm a 10.000 ppm de un abrillantador óptico.

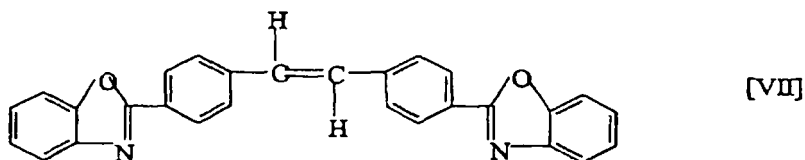
4. La composición de polímero de poli(ariléter-sulfona) de acuerdo con la reivindicación 3, en la que los aditivos están presentes en una concentración de:

desde 1 ppm a 20 ppm del colorante;

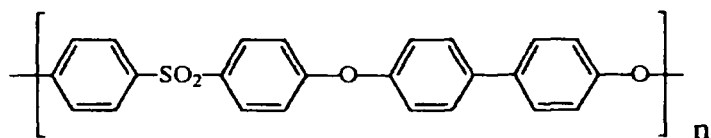
desde 10 ppm a 1000 ppm del abrillantador óptico;

desde 100 ppm a 1500 ppm del estabilizador de la masa fundida.

5. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el polímero de poli(ariléter-sulfona) es una poli(éter-sulfona) que comprende la unidad estructural:



6. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la poli(ariléter-sulfona) comprende la unidad estructural:



7. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que dicha composición exhibe una transmitancia de la luz de al menos 60% y una turbidez de menos del 5% cuando se miden en muestras de 2,54 mm de espesor usando el método ASTM D-1003.

8. La composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que dicha composición exhibe 1) un índice de amarillez (YI) de menos de 30 según se mide de acuerdo con ASTM D-1925 en muestras de 2,54 mm de espesor, ó 2) un factor de color (CF) de menos de 150, en la que el CF se define mediante la siguiente ecuación:

$$CF = 270[(x + y)_{\text{muestra}} - (x + y)_{\text{aire}}]/t$$

en la que x e y son las coordenadas de cromaticidad medidas en el modo de transmitancia y t es el espesor de la muestra en pulgadas.

ES 2 298 517 T3

9. La composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicha composición exhibe una transmitancia de la luz de al menos 50% y una turbidez de menos del 5,5% cuando se miden en muestras de 2,54 mm de espesor usando el método ASTM D-1003.

5 10. La composición de acuerdo con la reivindicación 9, en la que dicha composición exhibe 1) un índice de amarillez (YI) de menos de 54 según se mide de acuerdo con ASTM D-1925 en muestras de 2,54 mm de espesor, ó 2) un factor de color (CF) de menos de 280, en la que el CF se define mediante la siguiente ecuación:

$$CF = 270[(x + y)_{\text{muestra}} - (x + y)_{\text{aire}}]/t$$

10

en la que x e y son las coordenadas de cromaticidad medidas en el modo de transmitancia y t es el espesor de la muestra en pulgadas.

15 11. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el compuesto orgánico que contiene fósforo se selecciona del grupo que consiste en fosfitos orgánicos, fosfonitos orgánicos, y mezclas de los mismos.

20 12. La composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que dicho colorante es un colorante azul a violeta.

13. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que dicho abrillantador óptico es un bisbenzoxazol.

25 14. Un artículo fabricado en masa fundida preparado a partir de la composición de poli(ariléter-sulfona) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

15. Un artículo moldeado por inyección o moldeado por compresión preparado a partir de la composición de poli(ariléter-sulfona) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

30 16. Un artículo moldeado por inyección-compresión híbrida preparado a partir de la composición de poli(ariléter-sulfona) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

17. Un artículo extruido preparado a partir de la composición de poli(ariléter-sulfona) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

35

18. Un artículo moldeado por soplado preparado a partir de la composición de poli(ariléter-sulfona) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

19. Un artículo termoconformado preparado a partir de la composición de poli(ariléter-sulfona) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

40

45

50

55

60

65

Figura 1
Transmitancia versus longitud de onda para composiciones de poli(éter-sulfona)

