

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 454**

51 Int. Cl.:
C08L 81/00 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08J 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06101693 .7**
96 Fecha de presentación: **15.02.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1693419**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.08.2006**

54 Título: **Composición y método para formar un artículo que tiene propiedades mejoradas**

30 Prioridad:
18.02.2005 US 61844

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.06.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
Krueger, David Carl

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 383 454 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición y método para formar un artículo que tiene propiedades mejoradas

Antecedentes de la invención

5

1. Campo de la invención

10

El objeto de la invención se refiere a una composición y a un método para formar un artículo. Más específicamente, el objeto de la invención se refiere a la formación de un artículo a partir de un proceso de extrusión o de un proceso de moldeo por inyección.

2. Descripción del estado del arte

15

Se conocen en el arte diferentes composiciones termoplásticas diseñadas. En la Solicitud de Patente Japonesa No. 59-11360A se divulga una composición de resina termoplástica resistente al impacto. La composición contiene 50 - 99 partes en peso de una polisulfona aromática y 1 - 50 partes en peso de un copolímero que contiene epoxi que se funde por calentamiento y después se mezclan. El copolímero que contiene epoxi incluye de 1 - 50% en moles de un monómero que contiene un grupo epoxi y 50 - 99% en moles de un monómero que no contiene grupos epoxi. La Solicitud de Patente Japonesa No. 59-11360A divulga además que se pueden añadir otras resinas termoplásticas a la composición, tales como poliestireno, Nylon-6, Nylon-66, etc. El método de preparación de la composición incluye la mezcla en seco de la polisulfona y el copolímero que contiene epoxi. El material mezclado en seco es entonces fundido-amasado en una extrusora para producir aglomerados de la composición deseada y estos se suministran a un moldeador de inyección y se moldean las muestras.

20

25

Con referencia a la Tabla 1 de la Solicitud de Patente Japonesa No. 59-11360A, los ejemplos de trabajo 1 - 5 incluyen la presente polisulfona en una cantidad de 65 a 90 partes en peso y al copolímero que contiene epoxi presente en una cantidad de 10 a 35 partes en peso. Se determinaron experimentalmente diferentes propiedades para cada uno de los ejemplos de trabajo, tales como la resistencia al impacto Izod y la temperatura de deflexión térmica con carga. En el ensayo de resistencia al impacto Izod (ASTM D256) oscila un péndulo en una pista y golpea una muestra en forma de voladizo con muescas. En otras palabras, la muestra está soportada por un solo extremo. Se mide la energía requerida para romper la muestra a medida que el péndulo sigue su camino. El resultado del ensayo Izod, se expresa típicamente en términos de la energía perdida (kg-cm, pie-libra, o J) por unidad de espesor de la muestra (en cm o en pulgadas) en la muesca. Además, los resultados pueden ser reportados como la pérdida de energía por unidad de área de sección transversal en la muesca (KJ/m^2 , kg-cm/cm^2 , o pie-lb/pulgada^2). La Temperatura de deflexión térmica con carga (HDT) (ASTM D648) es la temperatura a la cual una carga aplicada hace que una muestra apoyada en ambos extremos se deforme 0,25 mm. Las dos cargas comúnmente utilizadas son 0,46 MPa (66 psi) y 1,8 MPa (264 psi). Más específicamente, la carga se aplica en el centro de la muestra al mismo tiempo que se eleva la temperatura de la muestra. Es común disponer la muestra en un baño de líquido y elevar la temperatura del baño de líquido hasta que se obtiene la HDT.

30

35

40

El Ejemplo de Trabajo 1 tiene 90 partes en peso de polisulfona y 10 partes por peso del copolímero de etileno/metacrilato de glicidilo (relación en peso 90/10) y produjo una muestra que tiene una resistencia al impacto Izod de 25 kg cm/cm con muesca ($30,25 \text{ KJ/m}^2$) y una HDT de 171° C . El Ejemplo de Trabajo 2 tiene 80 partes en peso de polisulfona y 20 partes en peso del copolímero de etileno/metacrilato de glicidilo (relación en peso 90/10) y produjo una muestra que tiene una resistencia al impacto Izod de 27 kg cm/cm con muesca ($32,67 \text{ KJ/m}^2$) y una HDT de 168° C . El Ejemplo de Trabajo 4 tiene 80 partes en peso de polisulfona y 20 partes en peso del copolímero de etileno/acetato de vinilo/metacrilato de glicidilo (relación en peso 90/5/5) y produjo una muestra que tiene una resistencia al impacto Izod de 31 kg cm/cm con muesca ($37,51 \text{ KJ/m}^2$) y una HDT de 163° C .

45

50

Con referencia a los Ejemplos Comparativos 1 y 4, se forma un artículo sólo a partir de la polisulfona. En el Ejemplo Comparativo 1, se mezcla la composición con una extrusora de tornillo tipo Dulmadge, mientras que en el Ejemplo Comparativo 4, se mezcla la composición con una extrusora de un solo tornillo equipada con un tornillo que tiene una relación de compresión de 2,6/1. El tipo diferente de tornillo afecta las propiedades del artículo resultante. El Ejemplo Comparativo 1 tenía una resistencia al impacto Izod de 4,5 kg cm/cm con muesca ($5,45 \text{ KJ/m}^2$) y una temperatura de deflexión térmica con carga de 175° C . El Ejemplo Comparativo 4 tenía una resistencia al impacto Izod de 5,6 kg cm/cm con muesca ($6,78 \text{ KJ/m}^2$) y una temperatura de deflexión térmica con carga de 203° C .

55

60

Sorprendentemente, se ha determinado experimentalmente que la fabricación de los artículos como se enseña en la Solicitud de Patente Japonesa 59-11360A da como resultado una distribución no uniforme del copolímero que contiene epoxi a través de la polisulfona, como se ilustra en la Figura 1 (estado del arte). El copolímero que contiene epoxi no se dispersa homogéneamente dentro de la polisulfona de tal manera que la apariencia de la superficie es visiblemente incompatible lo que indica acumulaciones inconsistentes del copolímero que contiene epoxi. Las acumulaciones del copolímero que contiene epoxi dan como resultado un artículo frágil y que tiene pobres propiedades físicas.

Las composiciones convencionales y los métodos convencionales para la formación de un artículo a partir de las composiciones en la técnica relacionada se caracterizan por una o más deficiencias. Específicamente, las composiciones de la técnica relacionada y los métodos dan como resultado una distribución no uniforme del copolímero que contiene epoxi dentro de la polisulfona de tal manera que las propiedades físicas del artículo son insuficientes.

Resumen de la invención y sus ventajas

La presente invención proporciona una composición y un método para formar un artículo. La composición incluye (A) una resina base y (B) un plastificante. La resina base (A) está sustancialmente libre de sulfuros de polifenileno e incluye al menos una poliéter sulfona y una polisulfona. La resina base tiene grupos terminales seleccionados entre al menos grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos haluro de alquileo, y halógenos y un peso molecular promedio de 20.000 a 50.000. El plastificante (B) está sustancialmente libre de compuestos estirénicos y está presente en una cantidad de 1 a 25 partes en peso con base en 100 partes en peso de la composición. El plastificante incluye un copolímero de (i) un alquileo y (ii) un compuesto que contiene epoxi presente en una cantidad de 1 a 20 partes en peso con base en 100 partes en peso del plastificante. El método de formación del artículo incluye las etapas de proporcionar la resina base y el plastificante y formar el artículo a partir de la resina base y el plastificante a través de un proceso de extrusión o de un proceso de moldeo por inyección.

El artículo formado a partir del proceso de extrusión o del proceso de moldeo por inyección con la presente invención tiene propiedades físicas mejoradas. Los expertos en la materia podrían prever que cuando se añade un plastificante a una resina base, el artículo resultante tendría una mejor ductilidad y flexibilidad, pero tendría propiedades térmicas inferiores. La presente invención consigue mejorar las propiedades físicas, tales como la resistencia al impacto, mientras que todavía mantiene las propiedades térmicas, tales como la temperatura de deflexión térmica con carga. Se cree que la nueva composición y el método para formar el artículo de acuerdo con la presente invención resulta en estas propiedades mejoradas.

Breve descripción de los dibujos

Otras ventajas de la presente invención se apreciarán más fácilmente, al tiempo que serán mejor comprendidas haciendo referencia a la siguiente descripción detallada cuando se la considera en relación con los dibujos adjuntos en los que:

La Figura 1 es una vista en perspectiva de un artículo del estado del arte que tiene un plastificante no uniformemente disperso o distribuido dentro de una resina base;

La Figura 2 es una vista en perspectiva de un artículo formado de acuerdo con la presente invención que tiene el plastificante uniformemente dispersado por toda la resina base;

La Figura 3 es una vista en perspectiva de una tubería de aceite que tiene un revestimiento para la tubería formado a partir de la composición de la invención;

La Figura 4 es una vista en sección transversal de una parte formada a partir de una composición de acuerdo con la presente invención;

La Figura 5 es una vista en sección transversal de una parte formada a partir de otra composición de acuerdo con la presente invención;

La Figura 6 es una vista en sección transversal de una parte formada a partir de otra composición de acuerdo con la presente invención; y

La Figura 7 es una vista en sección transversal de una parte formada a partir de aún otra composición de acuerdo con la presente invención.

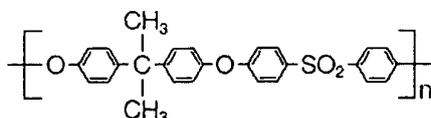
Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una composición y un método para formar un artículo mostrado como 12 en la Figura 2. Como resulta evidente a partir de la descripción siguiente, el artículo 12 tiene propiedades físicas mejoradas, manteniendo al mismo tiempo altas temperaturas de deflexión térmica con carga. Por lo tanto, la presente invención es particularmente útil para artículos, tales como piezas diseñadas, que están frecuentemente expuestas a condiciones de alta temperatura. Los ejemplos de tales artículos incluyen, pero no se limitan a, componentes del motor y del automóviles, tales como pistones para control del aceite, biseles de faros, tenedores de engranajes, componentes eléctricos, tales como encapsulados de fusibles, dispositivos médicos, componentes para alimentos y para el hogar tales como bandejas para servicio, biberones, dispositivos para calefacción y saneamiento, así como equipo deportivo y atlético.

Incluso otro ejemplo incluye, pero no se limita a, el artículo 12 mostrado en la Figura 3 con forma de un revestimiento de tubería que tiene mayor resistencia térmica y química. El revestimiento de tubería de 12 recubre una superficie interior 14 de un tubo 16. Una aplicación típica para el tubo 16 puede incluir la extracción de petróleo de la tierra. Estas tuberías 16 se extienden cientos de pies dentro de la tierra para extraer el petróleo. La tubería 16 está expuesta a mayores temperaturas y presiones donde se encuentra el petróleo. Las tuberías 16 se fabrican en longitudes continuas y típicamente se las enrolla cuando se las transporta. Por lo tanto, el revestimiento de tubería 12 debe ser flexible para permitir que el tubo 16 sea enrollado sin que el revestimiento de la tubería 12 se agriete o se vea sometido a un desgaste excesivo durante el transporte. El revestimiento de tubería 12 también debe tener alta resistencia térmica ya que la tubería 16 se introduce en el suelo y se expone a altas temperaturas. La tubería 16 está formada típicamente por una capa exterior protectora, una capa de refuerzo de fibra, y una capa en contacto con el fluido. Con referencia a la Figura 3, la capa exterior puede ser formada a partir de un polímero 18, tal como, pero sin limitarse a, nylon o polietileno de densidad, con el revestimiento de la tubería 12 formado de la composición de la presente invención que recubre la superficie interior 14 y como la capa en contacto con el fluido. Debe apreciarse que la invención no se limita a la realización descrita anteriormente y se enseñan diferentes otros usos por parte de la presente invención. Por ejemplo, la tubería 16 puede incluir capas múltiples o monocapas para la tubería tales como una capa para alta temperatura, una capa adhesiva, y una capa de nylon.

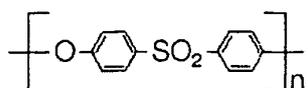
La composición incluye (A) una resina base y (B) un plastificante. La resina base (A) está sustancialmente libre de sulfuros de polifenileno, comúnmente conocidos como PPS, e incluye al menos una poliéter sulfona (PES) y una polisulfona (PSU). La resina base puede incluir tanto la PSE como la PSU, si se desea. Debe entenderse que, en el contexto de la presente invención, sustancialmente libre de sulfuros de polifenileno (PPS) pretende indicar que la composición tiene aproximadamente menos de 2,5 partes en peso de PPS con base en 100 partes en peso de la composición. Preferiblemente, la composición tiene aproximadamente menos de 1 parte en peso de PPS con base en 100 partes en peso de las composiciones. Más preferiblemente, existen cero partes en peso de PPS con base en 100 partes en peso de la composición. Los expertos en la técnica reconocen que la incorporación de PPS en la composición altera la química y el artículo resultante tiene propiedades térmicas y químicas significativamente diferentes a las descritas en la presente invención. Más específicamente, el PPS tiene una temperatura de deflexión térmica con carga aproximadamente inferior a 100° C bajo una presión de 1,8 MPa y propiedades físicas inferiores tales como un impacto Izod (con muesca) de alrededor de 9 KJ/m².

La poliéter sulfona es de la fórmula general:



en donde n es de 20 a 100.

La polisulfona es de la fórmula general:



en donde n es de 50 a 250.

La resina base tiene grupos terminales seleccionados entre al menos uno de los grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos haluro de alquileo, y halógenos. La resina base puede incluir cualquier combinación de los grupos terminales sin apartarse del objeto invención. Cuando los grupos terminales incluyen los grupos alcoxi, estos pueden tener preferentemente una cadena de 1 a 5 átomos de carbono. Cuando los grupos terminales incluyen halógenos, estos se seleccionan al menos entre cloro y flúor. En una realización preferida, los grupos terminales incluyen cloruro de metileno.

La resina base también tiene un peso molecular promedio de 20.000 a 50.000. Se ha determinado que el peso molecular de la resina base afecta las propiedades térmicas y químicas generales del artículo resultante, por lo tanto, el peso molecular debe ser de 20.000 a 50.000 para conseguir las propiedades físicas y térmicas deseadas. Preferiblemente, el peso molecular promedio es de 20.000 a 40.000 y más preferiblemente de 22.000 a 32.000. Otros indicadores del peso molecular de la resina base son el número de viscosidad y la polidispersidad. El número de viscosidad es representativo de la capacidad de la resina base para fluir. Cuanto menor sea el número de viscosidad, mayor es la capacidad de la resina base para fluir cuando se la calienta. La resina de base tiene un número de viscosidad de 45 - 85, preferiblemente de 50 - 80, y más preferiblemente de 53 - 76 mililitros por gramo. La polidispersidad es el peso molecular promedio en peso dividido por el peso molecular medio determinado

5 aritméticamente y la resina base tiene una polidispersidad de 2 a 5. La resina base también tiene un punto de fusión, o temperatura de ablandamiento, de 300 a 400 grados Celsius, como se discutirá con más detalle más adelante. Los expertos en la técnica apreciarán que la PES y la PSU son polímeros amorfos que tienen un bajo grado de cristalinidad, de manera que la resina base no tiene un punto de fusión bien definido. Por lo tanto, como se usa aquí y como lo entienden los expertos en la técnica, el punto de fusión está dentro del intervalo de procesamiento de la resina base, de tal manera que la resina base comienza a fluir dentro de este rango de temperatura y permite que el plastificante se mezcle homogéneamente en ella.

10 El plastificante (B) está sustancialmente libre de compuestos estirénicos. Debe entenderse que, en el contexto de la presente invención, sustancialmente libre de compuestos estirénicos pretende indicar que el plastificante tiene aproximadamente menos de 2,5 partes en peso de compuestos estirénicos con base en 100 partes en peso del plastificante. Preferiblemente, el plastificante tiene aproximadamente menos de 1 parte en peso de compuestos estirénicos con base en 100 partes en peso del plastificante. Más preferiblemente, hay cero partes en peso de compuestos estirénicos con base en 100 partes en peso del plastificante. Los compuestos estirénicos típicamente son polímeros con punto de fusión más bajo y afectaría las propiedades térmicas de la presente invención.

15 El plastificante incluye un copolímero de (i) un alquileo y (ii) un compuesto que contiene epoxi. El alquileo tiene una cadena alifática de 1 a 10 átomos de carbono y los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, metileno, etileno, propileno, butileno, penteno, y hexano. Preferiblemente, el alquileo es etileno. El compuesto que contiene epoxi incluye al producto de reacción de un epóxido y un ácido carboxílico. El compuesto que contiene epoxi es preferiblemente metacrilato de glicidilo. El compuesto que contiene epoxi está presente en una cantidad de 1 a 20 partes en peso con base en 100 partes en peso del plastificante. Preferiblemente, el compuesto que contiene epoxi está presente en una cantidad de 5 a 15 partes en peso, más preferiblemente de 5 a 10 partes en peso, ambas con base en 100 partes en peso del plastificante. En otra realización, el compuesto que contiene epoxi está presente en una cantidad de 10 a 20 partes en peso con base en 100 partes en peso del plastificante.

20 El plastificante está presente en una cantidad de 1 a 25 partes en peso con base en 100 partes en peso de la composición. Preferiblemente, el plastificante está presente en una cantidad de 5 a 25 partes en peso y más preferiblemente, de 10 a 25 partes en peso, ambas con base en 100 partes en peso de la composición. El plastificante tiene un punto de fusión menor que el punto de fusión de la resina base. Preferiblemente, el plastificante tiene un punto de fusión inferior a 100 grados Celsius, y más preferiblemente de 50 a 100 grados Celsius.

25 En otra realización, el plastificante incluye además (iii) un acrilato de alquilo presente en una cantidad de 1 a 35 partes en peso con base en 100 partes en peso del plastificante. El acrilato de alquilo se selecciona al menos entre acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, y acrilato de butilo. Preferiblemente, el acrilato de alquilo está presente en una cantidad de 20 a 35 partes en peso, y más preferiblemente, de 20 a 30 partes en peso, ambas con base en 100 partes en peso del plastificante.

30 La presente invención también proporciona el método de formar el artículo a partir de la resina de base y el plastificante a través de un proceso de extrusión o un proceso de moldeo por inyección. Preferiblemente, el artículo es coextruido a partir de la resina de base y el plastificante. Se ha determinado experimentalmente que la diferencia de los puntos de fusión de la resina base y el plastificante afecta a la distribución homogénea del plastificante dentro de la resina base. Por lo tanto, cuando la resina base y el plastificante son coextruidos, el plastificante se añade después de la resina base para precalentar la resina de base antes de añadir el plastificante. Dicho de otra manera, la resina de base se añade al principio del proceso de extrusión porque la resina base tiene un punto de fusión más alto que el plastificante. El añadir el plastificante más adelante permite que la resina de base comience a fundirse de modo que el plastificante se dispersará en forma uniforme en toda la resina base.

35 El plastificante se mezcla en forma homogénea, o se dispersa, dentro de la resina base con objeto de optimizar las propiedades físicas del artículo. El artículo tiene una temperatura de deflexión térmica de al menos 165 grados Celsius bajo una carga de 1,8 MPa y una resistencia al impacto Charpy con muesca desde 28 a 65 kilojulios por metro cuadrado. El artículo también tiene una resistencia a la tracción hasta el punto de rompimiento de 25 a 65 MPa.

40 Los siguientes ejemplos, que ilustran la formación del artículo de acuerdo con la presente invención, tal como se presentan aquí, están destinados a ilustrar y no a limitar la invención.

45 Ejemplos

50 Las composiciones según la presente invención se formaron a partir de los componentes enumerados en la Tabla 1 como partes en peso, a menos que se indique lo contrario.

Tabla 1: Formulaciones de la composición

	Resina Base A	Resina Base B	Resina Base C	Resina Base D	Plastificante A	Plastificante B	Plastificante C	Plastificante D	TOTAL
Ejemplo 1	87,5	--	--	--	12,5	--	--	--	100,0
Ejemplo 2	80,0	--	--	--	20,0	--	--	--	100,0
Ejemplo 3	87,5	--	--	--	--	--	12,5	--	100,0
Ejemplo 4	--	80,0	--	--	--	20,0	--	--	100,0
Ejemplo 5	--	80,0	--	--	--	--	20,0	--	100,0
Ejemplo 6	--	80,0	--	--	--	--	--	20,0	100,0
Ejemplo 7	--	--	80,0	--	--	20,0	--	--	100,0
Ejemplo 8	--	--	80,0	--	--	--	20,0	--	100,0
Ejemplo 9	--	--	80,0	--	--	--	--	20,0	100,0
Ejemplo 10	--	--	--	90,0	10,0	--	--	--	100,0
Ejemplo 11	--	--	--	85,0	15,0	--	--	--	100,0
Ejemplo 12	--	90,0	--	--	10,0	--	--	--	100,0
Ejemplo 13	--	85,0	--	--	15,0	--	--	--	100,0
Ejemplo 14	--	85,0	--	--	15,0	--	--	--	100,0
Ejemplo 15	--	85,0	--	--	15,0	--	--	--	100,0
Ejemplo 16	--	85,0	--	--	--	--	15,0	--	100,0
Ejemplo 17	--	85,0	--	--	--	--	15,0	--	100,0
Control 1	100,0	--	--	--	--	--	--	--	100,0
Control 2	--	100,0	--	--	--	--	--	--	100,0
Control 3	--	--	100,0	--	--	--	--	--	100,0
Control 4	--	--	--	100,0	--	--	--	--	100,0

5 La Resina Base es una resina de poliéter sulfona que tienen grupos terminales de cloruro de metileno y un peso molecular promedio en peso de 24.500 – 27.000 y una polidispersidad de 2,5 - 3,0. La resina base A tiene un punto de fusión de aproximadamente 340 - 390° C. La resina base A se encuentra comercialmente disponible como ULTRASON® E2010 de BASF Corporation.

10 La resina base B es una resina de poliéter sulfona que tiene grupos terminales de cloruro de metileno y un peso molecular promedio en peso de 28.000 - 30.500 y una polidispersidad de 2,5 - 3,0. La resina base B tiene un punto de fusión de aproximadamente 350 - 390° C. La resina base B se encuentra comercialmente disponible como ULTRASON® E3010 de BASF Corporation.

La resina base C es una resina de polisulfona que tiene grupos terminales de cloruro de metileno y un peso molecular promedio en peso de 26.000 - 28.600 y una polidispersidad de 3,0 - 4,0. La resina base C tiene un punto de fusión de aproximadamente 330 - 380° C. La resina base C se encuentra comercialmente disponible como ULTRASON® S2010 de BASF Corporation.

La resina base D es una resina de polisulfona que tiene grupos terminales de cloruro de metileno y un peso molecular promedio en peso de 28.500 - 32.000 y una polidispersidad de 3,0 - 4,0. La resina base D tiene un punto de fusión de aproximadamente 330 - 380° C. La resina base D se encuentra comercialmente disponible como ULTRASON® S3010 de BASF Corporation.

El plastificante A es un terpolímero de etileno, acrilato de metilo, y metacrilato de glicidilo. El compuesto que contiene epoxi, metacrilato de glicidilo, está presente en una cantidad de aproximadamente 8 partes en peso, y el acrilato de metilo está presente una cantidad de aproximadamente 24 partes en peso, ambas con base en 100 partes en peso del plastificante. El plastificante A tiene un punto de fusión de aproximadamente 60° C. El plastificante A se encuentra comercialmente disponible como LOTADER® AX 8900 de ATOFINA.

El plastificante B es un copolímero de etileno y metacrilato de glicidilo. El compuesto que contiene epoxi, metacrilato de glicidilo, está presente en una cantidad de aproximadamente 8 partes en peso con base en 100 partes en peso del plastificante. El plastificante B tiene un punto de fusión de aproximadamente 106° C. El plastificante B se encuentra comercialmente disponible como LOTA-DER® AX 8840 de ATOFINA.

El plastificante C es un terpolímero de etileno, acrilato de metilo, y metacrilato de glicidilo. El compuesto que contiene epoxi, metacrilato de glicidilo, está presente en una cantidad de aproximadamente 2 partes en peso, y el acrilato de metilo está presente una cantidad de aproximadamente 24 partes en peso, ambas con base en 100 partes en peso del plastificante. El plastificante C tiene un punto de fusión de aproximadamente 60° C. El plastificante C se encuentra comercialmente disponible como LOTADER® AX 8920 de ATOFINA.

El plastificante D es un copolímero de etileno que contiene una función epoxi y es un terpolímero de etileno, acrilato de butilo y metacrilato de glicidilo. El compuesto que contiene epoxi, metacrilato de glicidilo, está presente en una cantidad de aproximadamente 8 partes en peso, y el acrilato de butilo está presente una cantidad de aproximadamente 27 partes en peso, ambos con base en 100 partes en peso del plastificante. El plastificante D tiene un punto de fusión de aproximadamente 72° C. El plastificante D se encuentra disponible comercialmente como ELVALOY® PTW de DuPont.

Se añadieron los componentes a una extrusora y se extruyó un producto de la misma. Los Ejemplos 1 - 14, 16, y de control 1 - 4 se extruyeron mediante la adición de cada uno de los componentes en un alimentador principal de la extrusora. Los Ejemplos 15 y 17 se prepararon mediante la adición de la resina base a la alimentación principal, mientras que el plastificante se añadió posteriormente en una alimentación secundaria. Se enfrió el producto, preferiblemente en un baño de agua, y después se granuló el producto. Se secaron los granulos a continuación aproximadamente durante 3 - 4 horas a 130 - 150° C.

El producto granulado es luego moldeado en un artículo a través de un proceso de extrusión o de un proceso de moldeo por inyección. El artículo puede tener diferentes formas dependiendo de la aplicación. Por ejemplo, el producto granulado puede ser moldeado en barras de tracción para comprobar las propiedades de tracción o puede ser moldeado en barras de flexión para analizar las propiedades de flexión. Se llevaron a cabo los siguientes ensayos sobre las muestras y se determinaron las propiedades físicas: Resistencia al Impacto Charpy de acuerdo con la norma ASTM D6110-97 de probetas plásticas con muescas; Temperatura de Deflexión Térmica con carga (HDT) de acuerdo con la norma ASTM D648, y la resistencia a la tracción hasta que se produce la ruptura de acuerdo con la norma ISO 527-2. El artículo fue acondicionado previamente durante 24 horas a 23° C y 50% de humedad relativa. Todos los ensayos se realizaron a 23° C y 50% de humedad relativa.

Para la prueba de Resistencia al impacto Charpy se apoya en general la muestra de forma horizontal y en ambos extremos. Se libera un martillo y se permite que golpee la muestra. Si no se produce la rotura, se utiliza un martillo más pesado hasta que ésta se produzca. La prueba mide la cantidad de energía necesaria para romper una muestra que ha sido fijada en un tramo de 100 mm. Las pruebas de resistencia al impacto Charpy y al impacto Izod son similares y los resultados también se ven afectados en forma similar por variaciones en la resina y en la temperatura. Sin embargo, los valores de las pruebas Charpy tienden a ser ligeramente mayores que los valores de la prueba Izod debido a la orientación de la muesca sobre la muestra.

Como se describió anteriormente, la HDT es la temperatura a la cual una carga aplicada hace que una muestra apoyada en ambos extremos se desvíe 0,25 mm. Las dos cargas comunes utilizados son 0,46 MPa (66 psi) y 1,8 MPa (264 psi). Más específicamente, se aplica la carga en el centro de la muestra a medida que la temperatura de la muestra se eleva. Es común disponer la muestra en un baño de líquido y elevar la temperatura del baño de líquido hasta que se alcanza la HDT.

La prueba de resistencia a la tracción (ASTM D-256) soporta el artículo en ambos extremos y se aplica una fuerza en forma longitudinal hasta que se rompe el artículo. La cantidad de fuerza requerida para romper la muestra es la resistencia a la tracción hasta rompimiento.

- 5 La siguiente tabla indica la resistencia al impacto Charpy, la HDT, la densidad y la resistencia a la tracción hasta rompimiento de las muestras analizadas. La Tabla 2 también incluye un valor determinado de homogeneidad mediante la inspección visual de la muestra. Las muestras que tienen un valor de homogeneidad de 9 indican que la apariencia de la superficie es visiblemente consistente lo que indica que el plastificante se dispersa a través de toda la resina base. Las muestras que tienen un valor de homogeneidad de 1 indican que la apariencia de la superficie es visiblemente incompatible lo que indica acumulaciones inconsistentes del plastificante dentro de la resina base. Las muestras que tienen un valor homogeneidad de 5 tienen menos inconsistencias en la superficie lo que indica que el plastificante no está todavía completamente dispersado por toda la resina base.

Tabla 2: Propiedades

	Charpy, KJ/m ²	HDT, °C	Resistencia a la tracción hasta el rompimiento, MPa	Homogeneidad	Tipo de Extrusora
Ejemplo 1	23,1	191,1	48,7	9	40 mm, doble tornillo
Ejemplo 2	38,5	189,0	46,8	5	40 mm, doble tornillo
Ejemplo 3	30,7	190,7	49,0	1	40 mm, doble tornillo
Ejemplo 4	44,3	175,3	35,0	1	40 mm, doble tornillo
Ejemplo 5	26,7	173,3	30,0	1	40 mm, doble tornillo
Ejemplo 6	38,1	184,1	33,0	1	40 mm, doble tornillo
Ejemplo 7	49,2	153,5	43,0	7	40 mm, doble tornillo
Ejemplo 8	62,4	154,0	38,0	1	40 mm, doble tornillo
Ejemplo 9	42,4	158,4	42,0	5	40 mm, doble tornillo
Ejemplo 10	56,2	162,9	43,5	9	25 mm, doble tornillo
Ejemplo 11	48,4	163,0	39,7	9	25 mm, doble tornillo
Ejemplo 12	51,9	195,0	50,2	9	25 mm, doble tornillo
Ejemplo 13	43,3	193,0	46,7	9	25 mm, doble tornillo

15

(continuación)

	Charpy, Kj/m ²	HDT, °C	Resistencia a la tracción hasta el rompimiento, MPa	Homogeneidad	Tipo de Extrusora
Ejemplo 14	30,8	194,1	46,0	NA	40 mm, doble tornillo
Ejemplo 15	33,4	193,6	47,4	NA	40 mm, doble tornillo
Ejemplo 16	18,4	178,1	34,0	NA	40 mm, doble tornillo
Ejemplo 17	28,4	181,1	33,0	NA	40 mm, doble tornillo
Control 1	6,5	195,0	90,0	NA	40 mm, doble tornillo
Control 2	6,5	195,0	90,0	NA	40 mm, doble tornillo
Control 3	5,5	167,0	80,0	NA	40 mm, doble tornillo
Control 4	5,5	171,0	80,0	NA	40 mm, doble tornillo

5 Los controles 1 - 4 son muestras formadas sólo de las resinas base A - D y las propiedades pueden ser comparadas con los Ejemplos 1 - 16. A partir de la Tabla 2, se puede determinar también el efecto del plastificante sobre las propiedades. Más específicamente, el Control 1 se basaron también en la resina base A y tiene una HDT de 195° C y una resistencia Charpy de 6,5. Los Ejemplos 1 - 3 se basa también en resina de base A con el plastificante añadido a la resina base A. En el Ejemplo 1, la HDT se redujo en un 2% y se incrementó la resistencia Charpy en un 255%. En el Ejemplo 2, la HDT se redujo en un 3% y se incrementó la resistencia Charpy en 492%. En el Ejemplo 3, la HDT se redujo en un 2,2% y se incrementó la resistencia Charpy en 372%. Comparando los Ejemplos 1 y 2, el Ejemplo 1 tenía menos un plastificante añadido que el Ejemplo 2 y el Ejemplo 1 tenía una resistencia Charpy inferior y una HDT más alta que el Ejemplo 2. Comparando los Ejemplos 1 y 3, el Ejemplo 1 tenía plastificante A y el Ejemplo 3 tenía plastificante C, donde se añadió el plastificante en la misma cantidad. El Ejemplo 1 tenía una resistencia Charpy inferior y una HDT más alta que el Ejemplo 3.

10 El control se basó en la resina base B y tenía una HDT de 195° C y una resistencia Charpy de 6,5. Los Ejemplos 4 - 6 y 12 se basaron también en la resina base B con plastificantes diferentes añadidos a la resina base B. En el Ejemplo 4, el plastificante fue el plastificante B y la HDT se redujo en un 10,1%, mientras que la resistencia Charpy aumentado en un 581%. En el Ejemplo 5, el plastificante era el plastificante C y la HDT se redujo en un 11,1% y la resistencia Charpy aumentó en un 310%. En el Ejemplo 6, el plastificante fue el plastificante D y la HDT se redujo en un 5,5% y la resistencia Charpy aumentó en 486%. En el Ejemplo 12, el plastificante fue el plastificante A y la HDT se redujo al 0% y la resistencia Charpy aumentó en 698%.

15 El control 3 se basó en la resina base C y tenía una HDT de 167° C y una resistencia Charpy de 5,5. Los Ejemplos 7 - 9 se basaron también en la resina base C con plastificantes diferentes añadidos a la resina base C. En el Ejemplo 7, el plastificante era el plastificante B y la HDT se redujo en un 8,1%, mientras que la resistencia Charpy aumentó en 794%. En el Ejemplo 8, el plastificante era el plastificante C y la HDT se redujo en un 7,7% y la resistencia Charpy aumentó en 1034%. En el Ejemplo 9, el plastificante era el plastificante D y la HDT se redujo en un 5,1% y la resistencia Charpy aumentó en 670%.

20 Control 4 se basó en la resina base D y tenía una HDT de 171° C y una resistencia Charpy de 5,5. Los Ejemplos 10 y 11 se basaron también en resina base D con plastificante A añadido a la resina base D en cantidades diferentes. En el Ejemplo 10, la HDT se redujo en un 4,7%, mientras que la resistencia Charpy aumentó en 922%. En el Ejemplo 11, la HDT se redujo en un 4,6% y la resistencia Charpy aumentó en 780%. El aumento de la cantidad del plastificante A aumento la HDT, pero disminuyó la resistencia Charpy.

25 Los Ejemplos 13 - 17 se basan cada uno en la resina base B. Los Ejemplos 13 y 14 son la misma composición añadidas ambas a la alimentación principal de la extrusora, pero formados en diferentes tipos de extrusora. El Ejemplo 13 se formó en una extrusora de doble tornillo de 25 mm, mientras que el Ejemplo 14 se formó en una extrusora de doble tornillo de 40 mm. La extrusora de menor diámetro tiene componentes más pequeños que transmiten calor a un ritmo más rápido a la mezcla. Por lo tanto, la resina base se fundió más rápidamente y se mezcló en forma más homogénea con el plastificante de punto de fusión más bajo. La homogeneidad se puede determinar comparando los valores Charpy para los Ejemplos 13 y 14, mientras que las otras propiedades son muy

similares. El Ejemplo 13 tiene mayor valor Charpy como resultado de la extrusora más pequeña que el Ejemplo 14.

5 Como resultado de las propiedades producidas en la extrusora más pequeña los experimentos se realizaron para lograr propiedades mejoradas en la extrusora más grande. A saber, la adición del plastificante se hizo más adelante de la resina base para darle tiempo a la resina base para comenzar a fundir. La Figura 4 - 7 representa vistas en sección transversal de los productos elaborados a partir de los Ejemplos 14 - 17, respectivamente. Generalmente, vistas en sección transversal representan la distribución del plastificante a través de la resina base. El plastificante se ilustra en las vistas en sección transversal como las regiones más claras y más oscuras. Más específicamente, las vistas en sección transversal miden la altura del plastificante, razón por la cual se ilustra el plastificante como más ligero y más oscuro que la resina base.

10 Los Ejemplos 14 y 15 incluyen al plastificante A y los Ejemplos 16 y 17 incluyen el plastificante C. Los Ejemplos 14 y 16 se formaron mediante la adición de los componentes en la alimentación principal de la extrusora, mientras que los Ejemplos 15 y 17 añadieron el plastificante en una alimentación lateral más adelante de la alimentación principal. Comparando los Ejemplos 14 y 15, la HDT fue aproximadamente la misma, sin embargo, la resistencia Charpy aumentó un 8,4%, como resultado de la adición del plastificante más adelante de la resina base. Con referencia a la Figura 4, el Ejemplo 14 ilustra que tiene los conglomerados más grandes del plastificante representados por las grandes áreas oscuras y claras. Estos grandes conglomerados son indicativos de la falta de homogeneidad. Sin embargo, en la Figura 5, el Ejemplo 15 ilustra que el plastificante es más pequeño y está más distribuido a través de la resina base, lo cual tiende a indicar que la resina base y el plastificante están mezclados en forma más homogénea.

25 Asimismo, en los Ejemplos 16 y 17, la HDT se mantuvo aproximadamente igual, mientras que la resistencia Charpy aumentó en un 54%, como resultado de la adición del plastificante posteriormente a la resina base. Con referencia a la Figura 6, se ilustra que el Ejemplo 16 tiene al plastificante formando regiones tipo hebra dentro de la resina base. Estas regiones tipo hebra son indicativas de la falta de homogeneidad y de la mezcla limitada de la resina base y el plastificante. Sin embargo, en la Figura 7, se ilustra que el Ejemplo 17 tiene al plastificante presente en conglomerados pequeñas y más dispersos dentro de la resina base, lo que indica que la resina base y el plastificante están mezclados en forma más homogénea.

30 Los Ejemplos 14 - 17 fueron analizados adicionalmente por el efecto de recocido sobre la HDT para estas muestras, de acuerdo con la norma ASTM 6394. Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 3: Efecto del recocido de las muestras sobre la HDT en °C

	2-3 semanas a 23° C & humedad relativa (RH) del 50%	24-72 horas a 23° C & Rh del 50%	Recocido durante 1 hora a 200° C; sellado en bolsas de aluminio durante 24 horas	Recocido durante 1 hora a 200° C luego acondicionado a 23° C & RH del 50% durante 16 días
Ejemplo 14	188	189	213	209
Ejemplo 15	188	195	216	208
Ejemplo 16	187	194	215	208
Ejemplo 17	184	191	215	208

35 Como se ilustra en la Tabla 3, el recocido de las muestras incrementa las propiedades térmicas de las muestras, de tal manera que la HDT para cada muestra aumentada en alrededor de 25 - 31 grados poco después de ser recocida. Además, incluso después de más de dos semanas, las muestras tenían un aumento en la HDT de aproximadamente 20 - 24 grados. Por lo tanto, las muestras recocidas tienen una HDT superior durante un período de tiempo más prolongado en comparación con las muestras no recocidas.

40 De los resultados anteriores, la presente invención ha obtenido un artículo que ha mejorado significativamente las propiedades físicas al mismo tiempo que mantiene altas las temperaturas de deflexión térmica. Además, se ha determinado experimentalmente que las muestras más homogéneas tienen mejores propiedades físicas, al mismo tiempo que también mantienen altas las temperaturas de deflexión térmica.

45

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar un artículo, comprendiendo dicho método las etapas de:
 - 5 proporcionar una resina base (A) sustancialmente libre de sulfuros de polifenileno y que comprende al menos una entre una poliéter sulfona y una polisulfona, en donde la resina base tiene grupos terminales seleccionados entre al menos uno de los grupos hidroxilo, de los grupos alcoxi, de los grupos haluro de alquileo, y halógenos y un peso molecular promedio en peso de 20.000 a 50.000;
 - 10 proporcionar un plastificante (B) que contiene aproximadamente menos de 2,5 partes en peso de compuestos estirénicos con base en 100 partes en peso del plastificante y presente en una cantidad de 1 a 25 partes en peso con base en 100 partes en peso de la composición, en donde el plastificante comprende un copolímero de (i) un alquileo y (ii) un compuesto que contiene epoxi presente en una cantidad de 1 a 20 partes en peso con base en 15 100 partes en peso del plastificante; y
 - 15 formar el artículo a partir de una composición que contiene la resina de base (A) y el plastificante (B) a través de un proceso de extrusión o de un proceso de moldeo por inyección, en donde "sustancialmente libre de sulfuros de polifenileno" significa que la composición contiene aproximadamente menos de 2,5 partes en peso de sulfuros de polifenileno con base en 100 partes en peso de la composición.
- 20 2. Un método como se expone en la reivindicación 1 en el que la etapa de formar el artículo se define además como coextrusión de la resina base y el plastificante.
3. Un método como se expone en la reivindicación 2 en el que la etapa de coextrusión comprende añadir el
25 plastificante posteriormente a la resina base para precalentar la resina base antes de añadir el plastificante.
4. Un método como se expone en la reivindicación 2 en el que la etapa de coextrusión se define además como
mezclar en forma homogénea el plastificante con la resina base para mejorar las propiedades físicas del artículo.
5. Un método como se expone en la reivindicación 1 en el que el plastificante comprende además (iii) un acrilato de
30 alquilo presente en una cantidad de 1 a 35 partes en peso con base en 100 partes en peso del plastificante.
6. Un método como se expone en la reivindicación 5 en el que el acrilato de alquilo se selecciona entre al menos uno de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, y acrilato de butilo.
- 35 7. Un artículo formado de acuerdo con un método como se expone en la reivindicación 1.
8. Un artículo como se expone en la reivindicación 7 que tiene una temperatura de deflexión térmica de al menos
165 grados Celsius bajo una carga de 1,8 MPa.
- 40 9. Un artículo como se expone en la reivindicación 7 que tiene una resistencia al impacto Charpy con muesca de 28 a 65 kilojulios por metro cuadrado.
10. Un artículo como se expone en la reivindicación 7 que tiene una resistencia a la tracción en el punto de
45 rompimiento de 25 a 65 MPa.
11. Un artículo como se expone en la reivindicación 1 definido adicionalmente como un revestimiento para una tubería que tiene una mayor resistencia térmica y química.

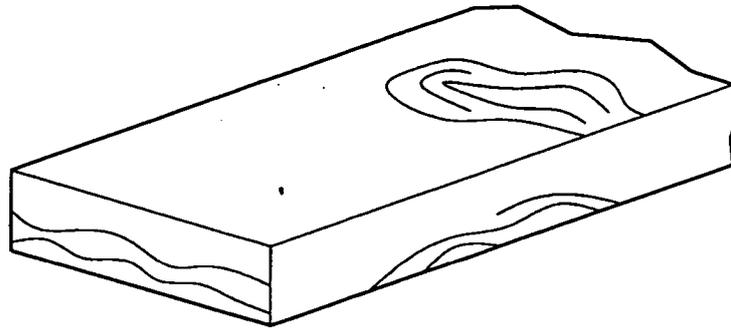


Figura 1

Estado del arte

5

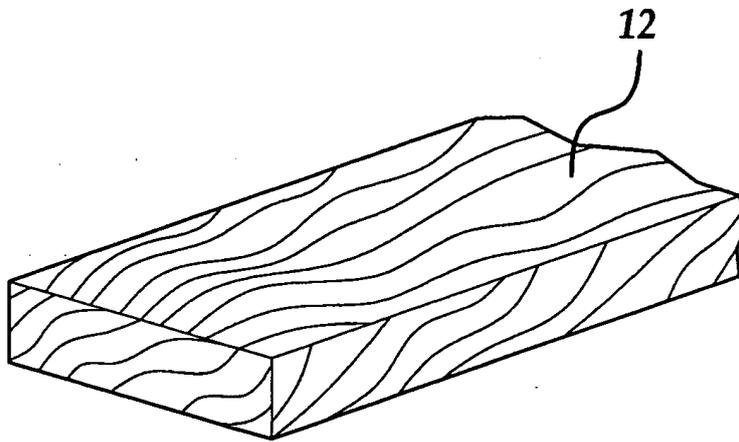


Figura 2

10

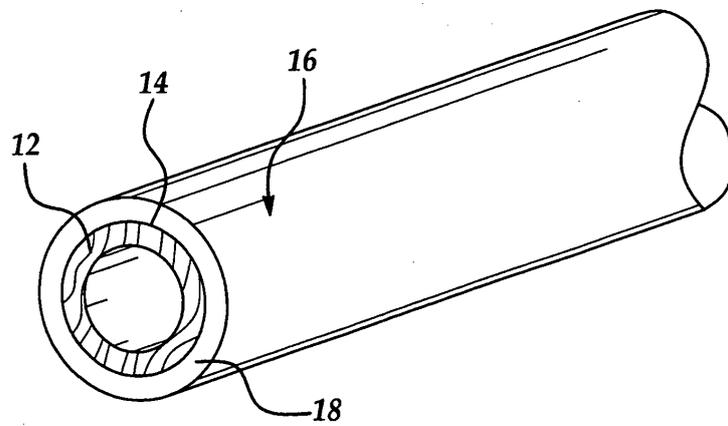


Figura 3

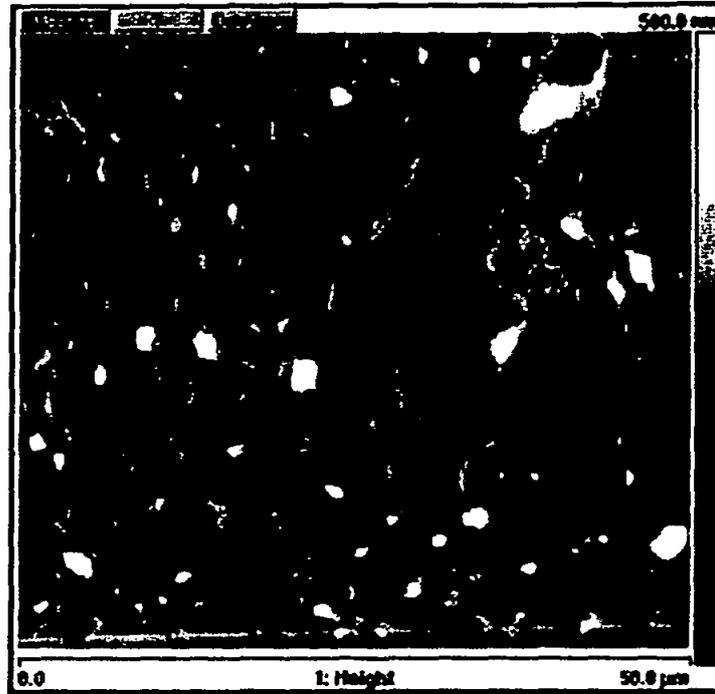


Figura 5

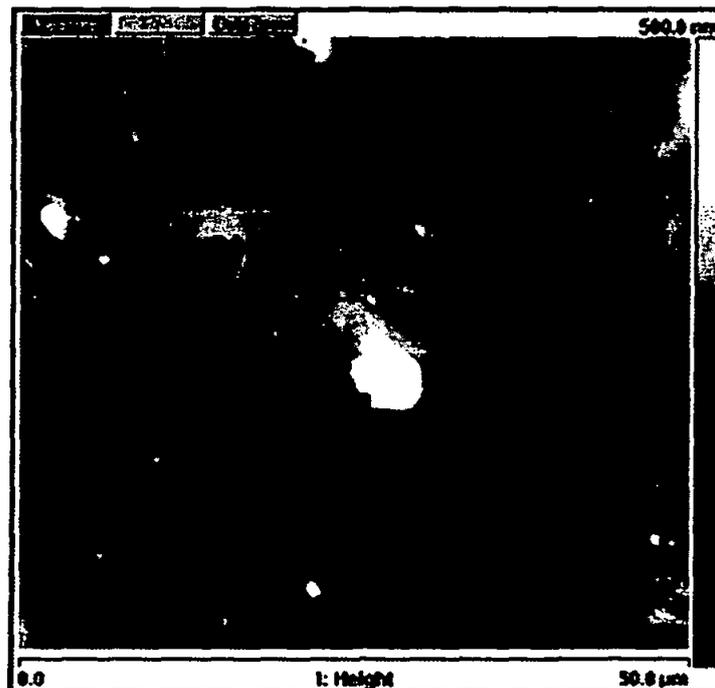


Figura 4

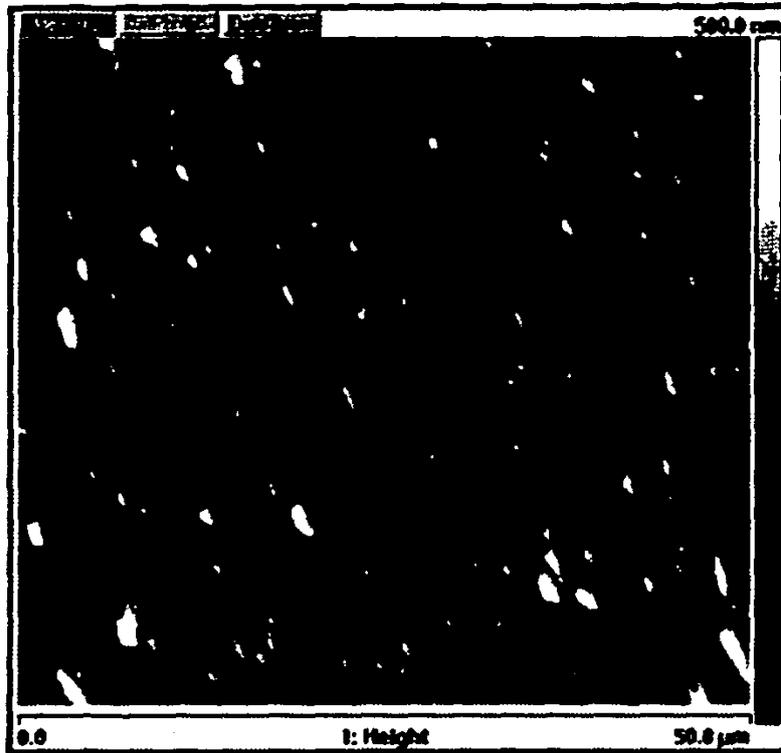


Figura 7

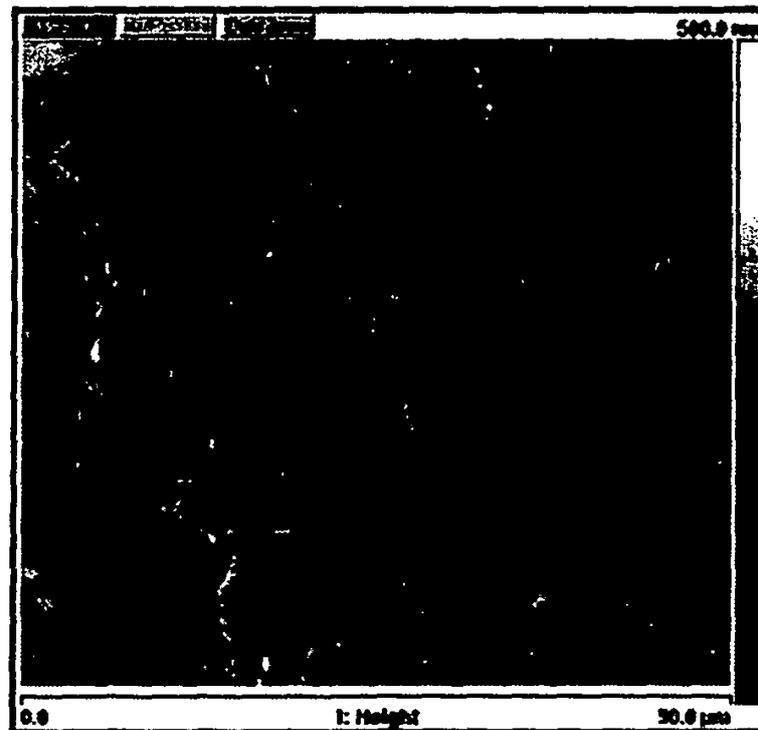


Figura 6