



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 347 271**

51 Int. Cl.:
C08L 81/06 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06121209 .8**
96 Fecha de presentación : **04.04.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1728828**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.12.2006**

54 Título: **Resinas de poli(bifenil-éter-sulfona) que tienen una resistencia mejorada al amarilleo.**

30 Prioridad: **07.04.1999 US 128132 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.10.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.10.2010

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

72 Inventor/es: **Rock, John A.**

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 347 271 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

Resinas de poli(bifenil-éter-sulfona) que tienen una resistencia mejorada al amarilleo.

5 Antecedentes de la invención

Esta invención se dirige a una composición de resina moldeadora que comprende una resina de poli(bifenil-éter-sulfona). Más particularmente, la invención se dirige a composiciones de resinas moldeadoras mejoradas que tienen una tendencia reducida al amarilleo, que comprende una resina de poli(bifenil-éter-sulfona) y a un método para mejorar la resistencia al amarilleo de resinas de poli(bifenil-éter-sulfona).

Las resinas de poli(aril-éter-sulfona) se conocen desde hace casi tres décadas. Se cree que son polímeros lineales que poseen un cierto número de características atractivas como una excelente resistencia a las temperaturas elevadas, buenas propiedades eléctricas y una estabilidad hidrolítica muy buena. Está disponible comercialmente una diversidad de poli(aril-éter-sulfona) que incluyen el producto de policondensación de 4,4'-dihydroxidifenil-sulfona con 4,4'-diclorodifenil-sulfona y el polímero de bisfenol A y 4,4'-diclorodifenil-sulfona. Estas y otras resinas de poli(aril-éter-sulfona) están ampliamente expuestas y descritas en la técnica, que incluye la patente de EE.UU. n° 4.108.837 y la patente canadiense n° 847.963. Una tercera poli(aril-éter-sulfona) comercial es la resina de poli(bifenil-éter-sulfona) disponible en la empresa Amoco Performance Products, Inc. bajo la marca registrada Radel® R. Esta última resina puede ser descrita como el producto de la policondensación de bifenol con 4,4'-diclorodifenil-sulfona.

Debido a sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas acopladas a una estabilidad hidrolítica extraordinaria, las poli(aril-éter-sulfonas) han encontrado una amplia aplicación que incluye objetos extruidos y artículos moldeados para ser usados cuando esté contemplada una exposición a entornos agresivos. Las partes moldeadas a partir de resinas de poli(bifenil-éter-sulfona) tienen unas propiedades mecánicas sustancialmente mejores que las moldeadas a partir de otras resinas de poli(aril-éter-sulfona) fácilmente disponibles y generalmente son más resistentes químicamente.

Aunque las resinas de poli(aril-éter-sulfona) son también altamente resistentes a los ácidos minerales y soluciones de sales, se agrietan fácilmente bajo tensión cuando son expuestas a disolventes orgánicos polares. Cuando se desea una resistencia aumentada al agrietamiento por tensiones medioambientales, se han empleado combinaciones de resinas de poli(aril-éter-sulfona) para hacerlas más aceptables para ser usadas en un entorno de disolvente sin que se afecten sustancialmente sus propiedades mecánicas o eléctricas. En la patente de EE.UU. n° 4.293.670 se describen combinaciones que comprenden resinas de polieterimidias y poli(aril-éter-sulfona) que tienen una resistencia mejorada al agrietamiento por tensiones medioambientales y una buena resistencia al impacto. También se ha descrito una diversidad de otras combinaciones en la técnica para estos fines que incluyen, por ejemplo, combinaciones de resinas de poli(aril-éter-sulfona) con poliamida-imidas así como combinaciones con resinas de poli(aril-éter-cetona). Los copolímeros con resistencia mejorada al agrietamiento por tensión son también conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, resinas de co-poli(bifenil-éter-sulfona) que comprenden restos bisfenol A y se exponen y describen en la patente de EE.UU. n° 5.164.166.

Se conoce que las resinas de poli(bifenil-éter-sulfona) exhiben buenas propiedades mecánicas a temperaturas elevadas y tienen una excelente estabilidad a temperaturas elevadas. Estas resinas pueden ser combinadas con aditivos retardantes de la combustión adecuados para proporcionar materiales de baja liberación de calor, retardantes de la combustión, químicamente resistentes y altamente deseables para ser usados en interiores de aeronaves y similares, como se describe en la patente de EE.UU. n° 5.204.400 y son particularmente útiles para estos fines cuando se emplean en combinaciones en poli(aril-éter-cetonas).

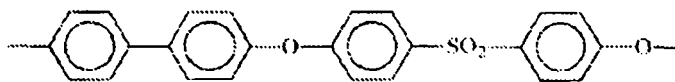
Una deficiencia de las formulaciones basadas en resinas de poli(bifenil-éter-sulfona) es la tendencia de estas resinas a un rápido amarilleo cuando se exponen a una radiación ultravioleta como la que puede encontrarse cuando se exponen a la luz solar o iluminación fluorescente. Aunque el efecto sobre las propiedades mecánicas puede ser mínimo, la apariencia estética de los artículos preparados a partir de estas resinas puede resultar gravemente degradada. La estabilidad de los colores de las formulaciones de resinas y, particularmente las suministradas en colores claros y destinadas a ser usadas para fabricar artículos visibles para el consumidor, por ejemplo, en paneles de tapicería y partes de apariencia similar de interiores de aeronaves, puede ser el factor determinante para decidir la aceptación comercial de estos objetos.

Breve resumen de la invención

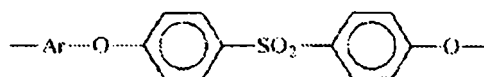
Esta invención se dirige a composiciones que tienen una resistencia mejorada al amarilleo que comprenden una resina de poli(bifenil-éter-sulfona) y a un método para mejorar la resistencia al amarilleo de resinas de poli(bifenil-éter-sulfona) combinando dicha resina con niveles particulares de resina de polieterimida para formar una combinación. Los artículos moldeados que comprenden estas combinaciones tienen una resistencia mejorada al amarilleo y pueden ser adicionalmente combinados con aditivos retardantes de la combustión adecuados para proporcionar materiales de baja liberación de calor altamente deseables, útiles en la fabricación de componentes para interiores de aeronaves y similares.

Descripción detallada de la invención

Brevemente, las resinas de poli(bifenil-éter-sulfona) útiles en la práctica de esta invención comprenden la unidad estructural



El polímero puede comprender adicionalmente hasta 50 por ciento en moles, preferentemente hasta aproximadamente 25 por ciento en moles, todavía más preferentemente no más de aproximadamente 10 por ciento en moles de unidades adicionales de arileno-sulfona con la estructura

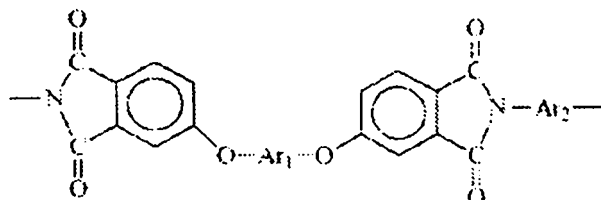


en la que Ar es un resto monoarileno como p-fenileno, m-fenileno o similar, o es un resto diarileno distinto de bifenilo, por ejemplo, bisfenol A, bisfenol S o un resto similar. La presencia de estas unidades adicionales de arileno-sulfona puede tener un efecto perjudicial sobre el equilibrio global de propiedades, por tanto, se preferirán generalmente los polímeros que contienen solamente restos bifeniléter-sulfona.

Las resinas de poli(bifenil-éter-sulfona) pueden ser preparadas mediante cualquiera de la diversidad de métodos bien conocidos en la técnica para la preparación de resinas de poli(aril-éter). Dos métodos, el método del carbonato y el método del hidróxido de metal alcalino, son ampliamente conocidos y usados para este fin. En el método del hidróxido de metal alcalino, descrito, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 4.108.837 y en la patente de EE.UU. n° 4.175.175, una sal de metal alcalino doble de un fenol dihidroxilado se pone en contacto con un compuesto dihalobencenoide en presencia de un disolvente que contiene azufre, como se definió anteriormente con anterioridad, bajo condiciones sustancialmente anhidras. El método del carbonato, en el que se calientan al menos un fenol dihidroxilado y al menos un compuesto dihalobencenoide, por ejemplo, con carbonato o bicarbonato de sodio y un segundo carbonato o bicarbonato de metal alcalino, es también ampliamente expuesto en la técnica, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 4.176.222.

La viscosidad reducida de las resinas de poli(bifenil-éter-sulfona) útiles en la práctica de la invención, medida en un disolvente adecuado como cloruro de metileno, cloroformo, N-metilpirrolidona o similar, será de al menos 0,3 dl/g, preferentemente al menos 0,4 dl/g y el polímero será formador de películas. Generalmente, las resinas que tienen una viscosidad reducida en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,0 dl/g serán fácilmente tratables por vía térmica y serán útiles para estos fines. También se puede encontrar que son útiles las resinas de peso molecular muy elevado, normalmente las que tienen una viscosidad reducida mayor que aproximadamente 1,0 dl/g, sin embargo, estas resinas tendrán una elevada viscosidad en estado fundido y serán difíciles de tratar y, por lo tanto no serán preferidas.

Las polieterimididas adecuadas para ser usadas en esta invención son también conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n° 3.847.867, 3.838.097 y 4.107.147. Las polieterimididas pueden ser adicionalmente descritas por comprender unidades de la siguiente estructura:

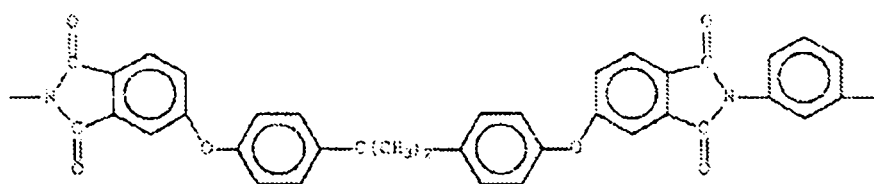


en la que Ar₁ y Ar₂ se seleccionan independientemente entre radicales aromáticos divalentes sustituidos y sin sustituir y, más particularmente, pueden ser restos monoarileno como p-fenileno, m-fenileno o similar o se pueden seleccionar entre restos diarileno como, por ejemplo, bifenilo, bisfenol A, bisfenol S o un resto similar. Las estructuras isómeras en las que el resto enlazado por éter-O-Ar₁-O- puede estar unido a las partes 3 y 3' de los respectivos anillos aromáticos están también contempladas como parte de la descripción de polieterimididas adecuadas.

ES 2 347 271 T3

Estas polieterimididas se preparan fácilmente mediante cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica, como los descritos, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n° 3.833.544, 3.887.588, 4.017.511, 3.965.125 y 4.024.110. Generalmente, las polieterimididas adecuadas se pueden preparar mediante la reacción de un bis(éter-anhídrido) aromático con una o más diaminas aromáticas seleccionadas entre m-fenileno-diamina, p-fenileno-diamina, un diaminodifenil-éter, una diaminodifenil-sulfona, una diaminodifenil-cetona, una diamina aril-alifática como bis-(4-aminofenil)metano, 2,2-bis-(4-aminofenil)propano o similar. También son útiles en la práctica de esta invención los correspondientes copolímeros en los que hasta un 50% en moles, preferentemente no más de 25% en moles de las unidades anhídrido son derivadas de dianhídridos aromáticos como dianhídrido de ácido benceno-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido benzofenona-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido difenil-éter-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido naftaleno-tetracarboxílico o similar.

Las polieterimididas adecuadas están fácilmente disponibles en fuentes comerciales. Son particularmente adecuadas las que contienen unidades derivadas de dianhídrido de 2,2-bis(4-(2,3-dicarboxifenoxi)fenil)-propano y m-fenileno-diamina que tienen la fórmula estructural:



disponibles en la empresa GE Plastics Company bajo la resina de polieterimida de marca registrada Ultem®, en una variedad de calidades que incluyen Ultem 1010. También están disponibles comercialmente a partir de la misma fuente los copolímeros de polieterimida como resina de polieterimida Ultem® 6000.

Generalmente, las polieterimididas de la invención, útiles en la práctica, tendrán una viscosidad reducida mayor que 0,2 dl/g, preferentemente 0,35 a 0,7 decilitros por gramo al ser medida en m-cresol a 25°C. Aunque se puede encontrar que son útiles resinas con una viscosidad reducida tan elevada como de 1,2 dl/g, las resinas de viscosidad superior son generalmente muy difíciles de tratar y, por tanto, serán menos preferidas.

Las combinaciones de la invención pueden comprender de aproximadamente 95 a aproximadamente 50% p de poli(bifenil-éter-sulfona) y, correspondientemente, de aproximadamente 50 a aproximadamente 5% p del componente de polieterimida. Preferentemente, las combinaciones comprenderán no más de aproximadamente 40% p del componente de polieterimida. Aunque las combinaciones que contienen niveles superiores de polieterimida pueden exhibir excelentes características de ausencia de amarilleo, se conoce que las polieterimididas son generalmente resinas quebradizas, y las combinaciones que contienen niveles elevados de estas resinas poseen un equilibrio inferior de propiedades mecánicas. Por lo tanto, no se preferirán estas combinaciones para la mayoría de los usos.

Las composiciones de esta invención pueden prepararse mediante cualquier método convencional de mezcla comúnmente empleado en la técnica de combinación de resinas. Por ejemplo, la poli(aril-éter-sulfona) y la polieterimida pueden ser combinadas en forma de polvo o granular y alimentadas a un extrusor y extruidas en forma de hebras. Seguidamente, las hebras pueden ser troceadas para proporcionar gránulos de uso en una operación de moldeo posterior.

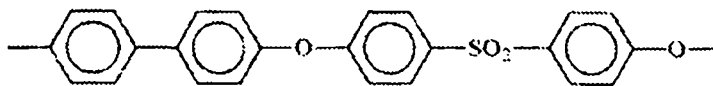
Las composiciones inventadas pueden combinarse adicionalmente con otros aditivos que incluyen plastificantes, pigmentos, aditivos retardantes de la combustión, materiales de carga de refuerzo u otros refuerzos como fibras de vidrio o carbono o similares, estabilizadores de oxidación térmica, estabilizadores frente a luz ultravioleta, adyuvantes de tratamiento, modificadores del impacto y similares. Son particularmente atractivas para ser usadas en una diversidad de aplicaciones las formulaciones de resinas ignífugas que comprenden las combinaciones de esta invención y materiales retardantes de la combustión que contienen boratos de zinc en combinación con polímeros de fluorocarburo y, opcionalmente, dióxido de titanio, como se describe en la patente de EE.UU. n° 5.204.400, cuya descripción se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva.

La invención se comprenderá mejor considerando los siguientes ejemplos. Estos ejemplos se presentan para ilustrar diversas realizaciones de la invención, pero no están destinados en modo alguno a limitar su alcance.

Ejemplos

Los materiales componentes empleados en los siguientes Ejemplos, y las abreviaturas de los mismos, incluyen:

PS-R: poli(bifenil-éter-sulfona) que contiene unidades de fórmula



obtenida como resina de polisulfona RADEL-R[®] en la empresa Amoco Polymers, Inc. Grades empleada en estos Ejemplos que incluye R-5100 y R-5700.

PEI: Resina de polieterimida obtenida de la empresa GE Plastics Company como resina de polieterimida Ultem[®] 1010.

PEEK: resina de poliéter-éter-cetona, obtenida de la empresa Victrex USA como Victrex PEEK[®] 150P.

TiO₂: dióxido de titanio, calidad de pigmento obtenido comercialmente a partir de una diversidad de fuentes.

PTFE: politetrafluoroetileno de bajo peso molecular (no fibrilante), obtenido a partir de la empresa Ausimont como POLYMIST[®] F5A.

ZnB: borato de zinc anhidro, obtenido como Firebreak[®] 500 de la empresa U.S. Borax.

Preparación, moldeo y ensayo de las combinaciones

Todos los materiales se prepararon combinando en seco en primer lugar los componentes, usando un mezclador mecánico y combinando seguidamente mediante el uso de un extrusor de dos husillos que giran conjuntamente de 25 mm Berstorff ZE-25. Las condiciones de tratamiento variaron con los materiales combinados. Las temperaturas del depósito del extrusor estuvieron en el intervalo de 290-365°C; temperaturas en la matriz de 335-355°C; temperatura de fusión de 350-395°C. Las velocidades de los husillos estuvieron en el intervalo de 170 a 250 rpm.

Las muestras de ensayo ASTM estándar para cada uno de los materiales combinados fueron moldeadas por inyección en máquinas moldeadoras por inyección Battenfeld o Arburg que tienen capacidades de inyección de D85 gramos. Las placas de ensayo fueron moldeadas y ensayadas en cuanto al amarilleo por UV y el impacto Dynatup.

Los métodos de ensayo empleados en los ejemplos siguientes incluyen: velocidad de flujo en estado fundido (MFR), determinada siguiendo los procedimientos de la norma ASTM de 138 (380°C, carga de 2,16 kg); los ensayos de tracción se llevaron a cabo de acuerdo con la norma ASTM-D638; el impacto Izod siguiendo la norma ASTM de 256; el ensayo de la flexión mediante la norma ASTM D790 y el impacto Dynatup se determinó según la norma ASTM D3763.

El amarilleo por UV se determinó exponiendo muestras o trozos de exhibición de color de 5,08 x 7,62 cm a un aparato de lámpara fluorescente que consistía en dos tubos fluorescentes "GE Shoplite" F40/Shop en una fijación suspendida sobre un panel de soporte (altura ajustable usando un encamisado de laboratorio). Los trozos se colocaron aproximadamente 10,32 cm por debajo de las lámparas y se expusieron durante los períodos de tiempo indicados.

El cambio de color se determinó usando un espectrofotómetro BYC Gardner Spectragard usando iluminante D6500 a 10°, reflectancia especular amplia incluida, y los valores se midieron en coordenadas CIE Lab. El índice de color obtenido se comparó con el del trozo no expuesto y se expresa como la diferencia o ΔE.

Ensayo de inflamabilidad: La reglamentación del gobierno de los Estados Unidos para la resistencia a la llama de materiales de construcción usados para interiores de aeronaves se exponen en las enmiendas de 1986 a la Parte 25 de "Airworthiness Standards-Transport Category Airplanes of Title 14", Code of Federal Regulations (véase 51 Federal Register 26206, 21 de Julio de 1986 y 51 Federal Register 28322, 7 de Agosto de 1986). Los patrones de inflamabilidad Están basados en ensayo de calorimetría del calor desarrollados en la Universidad Ohio State University (en lo sucesivo "ensayos OSU"). Estos ensayos OSU se describen en las enmiendas anteriormente citadas para la parte 25 de 14 CFR y se incorporan como referencia a la presente memoria descriptiva. Estos ensayos miden la liberación total de calor de dos minutos (en kilowatios minuto por metro cuadrado de área superficial, kW min/m²) así como la velocidad máxima de liberación de calor (en kilowatios por metro cuadrado de área superficial, kW/m²) durante los cinco primeros minutos para el material que se está ensayando, cuando es sometido a combustión bajo un conjunto especificado de condiciones. Los patrones de 1990 requieren que los productos termoplásticos de ingeniería tengan estas dos mediciones de liberación de calor por debajo de 65. Los datos de liberación de calor son una media de tres o cinco ensayos de la muestra.

ES 2 347 271 T3

Ejemplos 1-3

En los Ejemplos 1-3, se prepararon 1-3 combinaciones que comprendían poli(bifenil-éter-sulfona) PS-R y PEI en relaciones sobre un intervalo de 75/25 a 25/75, junto con ejemplos de control A y B que comprendían las resinas de base, se moldearon y se ensayaron en cuanto a la resistencia al amarilleo por UV y propiedades de impacto. El Ejemplo comparativo C1, una combinación de resinas para interiores de aeronaves de la técnica anterior que comprende resina PS-R y una resina de poli(éter-éter-cetona) fue análogamente moldeada y ensayada para fines comparativos. Las composiciones combinadas y los resultados de los ensayos se resumen en la siguiente tabla I.

TABLA I

Combinaciones de poli(bifenil-éter-sulfona) PEI

		A	1	2	3	B	C-1
PS-R ¹	(pep)	100	75	50	25	0	65
Resina PEI	(pep)	0	25	50	75	100	0
Resina PEEK	(pep)	0	0	0	0	0	35
ΔE^*							
Exposición UV	7 días	937	3,83	2,04	1,38	1,02	5,09
Impacto Dynatup							
Carga max	(kg)	565	500	576	628	89	556
Energía carga max	(J)	30,9	23,59	26,17	27,12	1,35	29,83
Modo de fallo		dúctil	dúctil	dúctil, grietas	quebradizo	quebradizo	dúctil
MFR, 380 °C	(g/10 min.)	11,2	13,6	17,2	21,7	26,6	17,0
Notas : 1 : PS-R = R-5700, MFR 13,5 g/10 min; *: ΔE = Cambio de color; la referencia comparativa fue una muestra no expuesta de la mismas formulación; todas las formulaciones contienen 10 pep (partes en peso) de pigmento de TiO ₂ . Para detalles de combinación y métodos de ensayo, véase el texto.							

Se observará a partir de una comparación de las propiedades de impacto de los Ejemplos 1-3 con los ejemplos de control A y B que las excelentes propiedades de impacto de la resina de poli(bifenil-éter)-sulfona se ven perjudicialmente afectadas cuando se combinan con la resina PEI. Aunque las propiedades globales de impacto asociadas con las resinas de poli(bifenil-éter-sulfona) permanecen elevadas, incluso al nivel de PEI de 75 pep (partes en peso), la composición combinada que contiene un nivel elevado de PEI, ejemplo 3, exhibe un fallo de agrietamiento. Compárese el ejemplo de control A y los ejemplos 1-3. El cambio en el carácter del flujo en estado fundido sobre el intervalo de la composición, sin embargo parece que está linealmente relacionado con la composición global de la composición.

ES 2 347 271 T3

Ejemplos 4-6 y ejemplos de control C y D

Se prepararon combinaciones adicionales de resina PEI y resina de poli(bifenil-éter-sulfona) PS-R, junto con los Ejemplos de control C y B, las resinas de bases empleadas para estas combinaciones y se moldearon por inyección para proporcionar muestras para ensayos de tracción. Las propiedades mecánicas de las combinaciones se resumen en la siguiente Tabla II.

TABLA II

Combinaciones de poli(bifenil-éter-sulfona)/PEI-Propiedades mecánicas

	Ejemplo N°:	C	4	5	6	D
PS-R	(pep)	100	75	50	25	0
PEI	(pep)	0	25	50	75	100
Resist. a la trac.	(KBar)	0,71	0,73	0,85	0,89	0,95
E	(%)	91	71	89	69	40
Mod. de trac.	(Kbar)	23,2	22,8	25,8	29,7	34,0
Mod. de flex.	(Kbar)	24,2	27,1	29,6	32,5	32,5
Resist. a la Flex.	(Kbar)	0,91	1,06	1,16	1,32	1,37
Izod de ent.	(J/cm)	7,90	1,17	0,85	0,69	0,59
Impacto por trac.	(J/cm ²)	40,1	19,5	38,2	23,5	22,3

Se observará a partir de una comparación de las propiedades de impacto de los Ejemplos 4-6 con la de los Ejemplos C y D que las excelentes propiedades de impacto de la resina de poli(bifenil-éter)sulfona se ven perjudicialmente afectadas cuando se combinan con la resina PEI. La sensibilidad a la entalladura de estas combinaciones está reflejada en la reducción pronunciada del índice de impacto Izod, incluso al nivel de 25 pep de PEI. Compárese el Ejemplo de control C y los Ejemplos 4-6. Las propiedades de impacto y tracción de los Ejemplos 4 y 5 demuestran la resistencia sustancial de las formulaciones que comprenden menos de aproximadamente 50 pep de resina PEI. A medida que se aumenta la proporción de componente de resina PEI, Las mezclas se hacen quebradizas. Compárense los Ejemplos 5 y 6.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 347 271 T3

Ejemplos 7-9 y ejemplo de control E

Se prepararon combinaciones que comprendían resina de poli(bifenil-éter-sulfona) y resina PEI en relaciones sobre el intervalo de 75/25 a 55/45 y se moldearon sustancialmente como se describió para los ejemplos 1-4 y se ensayaron en cuanto al amarilleo por UV y propiedades de impacto. La PS-R empleada en estas combinaciones fue análogamente moldeada y ensayada. Las combinaciones y las propiedades se resumen en la siguiente Tabla III.

TABLA III

Combinaciones de poli(bifenil-éter-sulfona) PEI

		Ejemplo No.:	E	7	8	9
PS-R ¹		(pep)	100	75	65	55
Resina PEI		(pep)	0	25	35	45
ΔE^*						
	Exposición UV 14 días:		4,69	2,93	3,26	3,72
	Exposición UV 28 días:		7,72,	4,06	3,81	3,81
Impacto Dynatop						
	Carga max	(kg)	413	406	433	442
	Energía de carga max	(J)	25,7	28,2	26,5	26,5
	Modo de fallo:		dúctil	dúctil	dúctil, grietas	grietas quebradizo
MFR, 380°C		(g/10 min.)	8,4	10,3	12,0	13,5
Resist. a la tracción		(Kbar)	0,75	0,88	0,90	0,95
Alargamiento a rotura		(%)	84	73	67	76
Mod. de flexión		(Kbar)	25,0	28,2	28,8	30,5
Resist. a la flexión		(Kbar)	1,15	1,32	1,36	1,45
Izod entalladura		(J/cm)	6,35	0,85	0,85	0,59
Notas : 1 : PS-R = R-5100, MFR 16.8 g/10 min;						
*: ΔE Cambio de color; la referencia comparativa fue una muestra no expuesta de la mismas formulación; todas las formulaciones contienen 10 pep (partes en peso) de pigmento de TiO ₂ . Para detalles de combinación y métodos de ensayo, véase el texto.						

Nuevamente se observará que las combinaciones se hacen crecientemente quebradizas con niveles crecientes de resina PEI. Para estas composiciones que comprenden una resina de flujo en estado fundido superior, a una relación 65/35 de PS-R: PEI, la muestra de impacto Dynatop desarrolló grietas pero exhibió un fallo de ductilidad; a una relación 55:45 la muestra de impacto Dynatop se agrietó y seguidamente se rompió y exhibió un fallo de agrietamiento. La sensibilidad de entalladura o agrietamiento de estas combinaciones se muestra mediante las bajas propiedades de impacto Izod de los Ejemplos. Por tanto, aunque las combinaciones que comprenden resinas PEI a niveles tan elevados como 50% p pueden exhibir una resistencia al impacto moderada, para aplicaciones en las que una buena ductilidad y un nivel elevado de resistencia al impacto son una consideración importante, las composiciones preferidas comprenderán menos de 50% p de PEI y, más preferentemente menos de aproximadamente 35% p de PEI.

ES 2 347 271 T3

Ejemplos 10 y 11, ejemplos de control G y H y ejemplos comparativos C-2 y C-3

Composiciones de combinaciones que comprendían una relación 65:35 de PS-R:PEI fueron adicionalmente combinadas con un material retardante de la combustión y un pigmento, se moldearon y se ensayaron. Se prepararon análogamente formulaciones de control que comprendían las resinas de base ignífugas, se moldearon y se ensayaron como los Ejemplos de control G-H.

Formulaciones de combinaciones de resinas para interiores de aeronaves de la técnica anterior ignífugas que comprendían resina PS-R y una resina PEEK poli(éter-éter-cetona) fueron análogamente moldeadas y ensayadas para proporcionar los ejemplos comparativos C-2 y C-3.

Las composiciones y los resultados se resumen en la siguiente Tabla IV.

TABLA IV

Combinaciones ignífugas de poli(bifenil-éter-sulfona) PEI

Ejemplo N°:		G	H	10	11	C-2	C-3
PS-R ¹	(pep)	100	-	65	65	65	65
Resina PEI	(pep)	-	100	35	35	-	
Resina PEEK	(pep)	-	-	-	-	35	35
PTFE	(% p)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Borato Zn	(% p)	4,0	4,0	1,0	4,0	1,0	4,0
TiO ₂	(% p)	8	8	8	2	8	2
Pigmento ²							
Amarillo	(% p)	0,08	0,08	0,08	0	0,08	0
Black	(% p)	0	0	0	0,28	0	0,28
ΔE*							
Exposición UV 7 días:		7,68	2,06	2,40	0,57	2,76	0,62
Exposición UV 14 días:		12,17	3,06	5,23	0,68	6,72	1,16
Impacto Dynatup							
Carga max.	(kg)	527	122	593	558	594	540
Energía carga max.	(J)	29,1	L1	24,6	22,9	24,8	27,2
Modo de fallo:		dúctil	quebradizo	dúctil	dúctil	dúctil	dúctil
Resist. Trac.	(Kbar)	0,72	1,06	0,86	0,88	0,79	0,78
Alarg. a rotura	(%)	56	13	36	31	57	112
Izod de entall.	(J/cm)	1,81	0,26	0,75	0,64	0,85	0,96
OSU							
Rel. calor 2 min.		-8	-5	-6	-3	-8	-7
Rel. calor pico		9	27	22	33	12	7
Notas : 1: PS-R=R-5100-MFR 16.7 g/10 min; 2: Amarillo =Ferro V-9400, Negro = negro de canal MPC; *:ΔE = Cambio de color; la referencia comparativa fue una muestra no expuesta de la misma formulación. Para detalles de la composición y métodos de ensayo, véase el texto.							

ES 2 347 271 T3

Se observará que las composiciones según la invención de combinaciones retardantes de la combustión y pigmentadas, ejemplos 10 y 11, tienen una mejor resistencia al amarilleo que la formulación PS-R ignífuga del ejemplo de control G. También se observará que las composiciones de los Ejemplos 10 y 11 son más resistentes al amarilleo que las correspondientes formulaciones anteriores pigmentadas y PS-R/PEEK ignífugas, Ejemplos comparativos C-2 y C-3.

Por tanto, se observará que la invención es una composición de resina de poli(bifenil-éter-sulfona que tiene una resistencia al amarilleo mejorada, comprendiendo dicha composición de aproximadamente 95 a aproximadamente 50% p de poli(bifenil-éter-sulfona) y de aproximadamente 50 a aproximadamente 5% p de una polieterimida, más preferentemente de aproximadamente 95 a aproximadamente 60% p de poli(bifenil-éter-sulfona) y de aproximadamente 40 a aproximadamente 5% p de una polieterimida. Las composiciones de esta invención exhiben una tendencia reducida al amarilleo por exposición a luz UV y la invención, por tanto, puede estar adicionalmente caracterizada como un método para mejorar la resistencia al amarilleo por UV de resinas de poli(bifenil-éter-sulfona) que comprende combinarlas con hasta aproximadamente 50% p de polieterimida, basada en el peso total de dichos componentes de resinas. Las composiciones de esta invención pueden fabricarse usando una instalación y procedimientos estándar de moldeo por inyección y termoconformación y pueden ser útiles para preparar películas, láminas y perfiles usando procedimientos de extrusión bien conocidos y ampliamente desarrollados para la fabricación de resinas termoplásticas. Cuando son adecuadamente retardantes de la combustión, las composiciones de esta invención son particularmente útiles en la fabricación de objetos extruidos y moldeados para aplicaciones de interiores de aeronaves.

Aunque la invención se ha descrito e ilustrado por medio de las realizaciones específicas expuestas en la presente memoria descriptiva, aquellos expertos en la técnica reconocerán que también puede encontrarse una diversidad de resinas de polieterimidadas homopolímeras y copolímeras útiles para mejorar la resistencia al amarilleo de resinas de poli(bifenil-éter-sulfona). Aún serán fácilmente evidentes, otras modificaciones y variaciones en los procedimientos empleados en la presente invención para los expertos en la técnica de la formulación y fabricación de resinas y en las técnicas de extrusión y estas variaciones y modificaciones se entenderá que se sitúan dentro del alcance de la invención, como se define mediante las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Composición, que comprende:

- una resina de poli(bifenil-éter-sulfona), y
- una polietierimida escogida entre:

(i) las polietierimidias susceptibles de ser preparadas mediante la reacción de un bis(éter-anhídrido) aromático con una o más diaminas aromáticas, seleccionadas entre m-fenileno-diamina, p-fenileno-diamina, un diaminodifenil-éter, una diaminodifenil-sulfona, una diaminodifenil-cetona o una diamina aril-alifática;

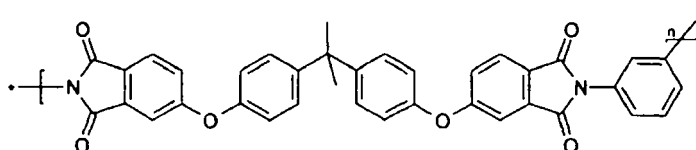
(ii) los correspondientes copolímeros en que hasta un 50% en moles de las unidades de anhídridos son derivadas de dianhídridos aromáticos;

en que la composición comprende:

- de 95 a 60% p de la poli(bifenil-éter-sulfona) y
- de 40 a 5% p de la polietierimida.

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque consiste esencialmente en la resina de poli(bifenil-éter-sulfona) y la polietierimida.

3. Composición según una cualquiera de la reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la polietierimida contiene unidades derivadas de dianhídrido de 2,2-bis(4-(2,3-dicarboxifenoxi)fenil)-propano y m-fenilenodiamina que tiene la fórmula estructural:



4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque comprende adicionalmente un material retardante de la combustión.

5. Composición según la reivindicación 4, **caracterizada** porque el material retardante de la combustión comprende borato de zinc en combinación con un polímero de fluorocarburo.

6. Composición según la reivindicación 5, **caracterizada** porque comprende adicionalmente dióxido de titanio.

7. Método para preparar la composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque usa una instalación y procedimientos estándar de moldeo por inyección y termoconformación.

8. Artículo moldeado, que comprende la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

9. Uso de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, para producir películas, láminas y perfiles usando procedimientos de extrusión.