(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 671 500**

(51) Int. CI.:

B29C 41/04 (2006.01)
B29C 70/00 (2006.01)
C08G 14/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2013 PCT/US2013/029015**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13148081**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2013 E 13768467 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2830845**

(54) Título: **Procedimientos de rotomoldeo para poli(arilcetonas) y otros polímeros de temperatura alta**

(30) Prioridad:

26.03.2012 US 201261615468 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.06.2018

(73) Titular/es:

ARKEMA INC. (100.0%)
900 First Avenue
King of Prussia, PA 19406, US

(72) Inventor/es:

GARCIA-LEINER, MANUEL A. y
CLAY, BRUCE

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Procedimientos de rotomoldeo para poli(arilcetonas) y otros polímeros de temperatura alta

Campo de la invención

La presente invención se refiere a artículos que comprenden poli(arilcetonas), tales como poli(étercetonacetona) (PEKK), y a métodos para prepararlos usando un proceso de rotomoldeo.

Antecedentes de la invención

Los polímeros termoplásticos de alta temperatura, como las poli(arilcetonas), se evalúan continuamente como opciones en una multitud de aplicaciones, incluidas la exploración aeroespacial y de petróleo y gas. En particular, varias compañías aeroespaciales han identificado varias aplicaciones potenciales para piezas de poli(étercetonacetona) (PEKK). Las PEKKs presentan características excepcionales, que incluyen resistencia a altas temperaturas y resistencia química, muy buenas propiedades mecánicas, excelente resistencia a la abrasión y retardo natural a la llama Específicamente, las compañías aeroespaciales han identificado varias aplicaciones potenciales para piezas de PEKK que se han fabricado mediante moldeo rotacional (también conocido como rotomoldeo o moldeado rotacional), particularmente en la fabricación de conductos de aire y otras piezas con geometrías complejas. Históricamente, se ha identificado que un valor de impacto deseable para piezas de PEKK de rotomoldeo en aplicaciones aeroespaciales es de aproximadamente 35 pulgadas-libra.

La solicitud de patente de Estados Unidos US 2011/206880 A1 divulga un método para la fabricación de artículos por moldeo rotacional de poli(arilcetona) que incorpora ftalacinona y 4,4´-bifenol como unidades de comonómero.

El proceso de rotomoldeo es un método de procesamiento de plásticos de rápido crecimiento. El rotomoldeo proporciona una alternativa eficiente y económica a otras técnicas de procesamiento de plásticos, como el moldeo por soplado, el moldeo por inyección y el termoformado. Los datos históricos, sin embargo, han revelado resultados infructuosos de intentos de rotomoldeo con PEKK. Estos resultados han demostrado que el rendimiento del impacto en piezas de PEKK producidas por rotomoldeo convencional es insuficiente, que presentan falla frágil después del impacto y niveles de resistencia al impacto por debajo de 4 Nm (35 pulgadas-libra) cuando se mide en muestras con un espesor de aproximadamente 0,127 cm (0,050"). Hay todavía una necesidad de procesos de rotomoldeo que puedan producir materiales que satisfagan los requerimientos de impacto (4 Nm) sugeridos por las empresas aeroespaciales y que muestren una apariencia mejorada en comparación con los polímeros termoplásticos de alta temperatura fabricados mediante procesos convencionales de rotomoldeo.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra un proceso de moldeo en estado fundido para producir muestras de PEKK "sin estrés" para la prueba de impacto.

La Figura 2 ilustra las propiedades de impacto de muestras de PEKK "sin estrés" con diversos tiempos de fusión (moldeadas a 650° F, 343° C OXPEKK™ SP lote M166).

La Figura 3 compara las propiedades de impacto de muestras de PEKK "sin estrés" que tienen diferentes viscosidades con diversos tiempos de fusión (moldeadas a 650° F, 343° C).

La Figura 4 ilustra un perfil de temperatura tradicional para rotomoldeo de PEKK.

La Figura 5 ilustra los perfiles de temperatura para diversos procesos de fabricación de piezas de PEKK.

La Figura 6 ilustra perfiles de temperatura para la producción de piezas de PEKK usando procesos de rotomoldeo de la presente invención en comparación con un proceso de moldeo en estado fundido.

La Figura 7 proporciona datos de resistencia al impacto de varias piezas de PEKK producidas según los procesos de rotomoldeo de la presente invención.

La figura 8 compara los mecanismos de falla observados en las piezas de PEKK producidas mediante procesos de rotomoldeo convencionales y mediante procesos de rotomoldeo de la presente invención.

La figura 9 compara el aspecto de piezas de rotomoldeo producidas a partir de escamas de PEKK mediante procesos de rotomoldeo convencionales y mediante procesos de rotomoldeo de la presente invención.

La Figura 10 compara la apariencia de muestras producidas con polvos de diferente densidad aparente.

La Figura 11 ilustra el aspecto de una muestra producida a partir de pelets molidas de PEKK (408 g/l) usando un proceso de rotomoldeo de la presente invención.

La Figura 12 compara la apariencia de las muestras producidas con y sin el uso de potenciadores de flujo.

La figura 13 muestra una pieza grande de PEKK obtenida con un proceso de rotomoldeo de la presente invención (dimensiones: parte larga 61 cm x 38 cm x 10 cm (24" x l5" x 4"), parte corta 20 cm x 8,9 cm x 8,9 cm (8" x 3,5" x 3,5").

Compendio de la invención

La presente invención proporciona artículos que comprenden una poli(arilcetona), tal como una poli(étercetonacetona) (PEKK), y métodos asociados de fabricación de los mismos mediante el uso de procesos de rotomoldeo, como se define en las reivindicaciones.

Se ha identificado que un valor de impacto mínimo deseable para piezas de PEKK de rotomoldeo en aplicaciones tales como la aeroespacial es de aproximadamente 4 Nm. Según una forma de realización de la presente invención, un método de fabricación de un artículo comprende rotomoldear al menos un polímero que comprende una poli(arilcetona), tal como PEKK, en condiciones efectivas para producir un artículo de rotomoldeo que tiene un valor de impacto de al menos 4 Nm.

Según una forma de realización, un método de rotomoldeo de la presente invención comprende calentar el molde durante un período de tiempo después de que la temperatura del aire interno del molde alcanza el punto de fusión más alto del al menos un polímero. En una forma de realización, la temperatura del aire interno del molde se mantiene por encima de aproximadamente 550º F (288º C) durante al menos aproximadamente 10 minutos.

Según formas de realización particulares, el polvo de polímero tiene una densidad aparente de al menos aproximadamente 400 g/l (es decir, entre aproximadamente 400 g/l y aproximadamente 700 g/l). Opcionalmente, pueden agregarse al molde uno o más agentes de flujo y/o uno o más agentes de liberación del molde.

Según otra forma de realización de la presente invención, un artículo de rotomoldeo que comprende al menos un polímero que comprende una poli(arilcetona) tiene un valor de impacto de entre aproximadamente 4,5 Nm (40 pulgadas-libras) a aproximadamente 11 Nm (95 pulgadas-libras). Los artículos de rotomoldeo que tienen valores de impacto superiores a 11 Nm también se contemplan en la presente invención. Los artículos producidos mediante los métodos de rotomoldeo de la presente invención encontrarían una amplia aplicación en la industria aeroespacial y aeronáutica, así como en la exploración de petróleo y gas, especialmente en conductos y fabricación de piezas con geometrías complejas.

Otra forma de realización de la presente invención se refiere a artículos de rotomoldeo que tienen un espesor y un valor de impacto y que comprenden, que consisten esencialmente en, o que consisten en poliarilcetonas (por ejemplo, PEKK, PEEK, PEK y PEKEKK). Otra forma de realización de la presente invención se dirige al artículo de rotomoldeo de poliarilcetona, en donde la relación entre el valor de impacto en Nm (en libras) y el grosor en m (en pulgadas) ("R") del artículo de rotomoldeo es al menos aproximadamente 2224 (500), preferiblemente al menos aproximadamente 2669 (600), más preferiblemente al menos aproximadamente 3114 (700), más preferiblemente al menos aproximadamente 3558 (800), incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 4003 (900), incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 4448 (1000), incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 6672 (1500) o mayor. Por ejemplo, en una forma de realización, el artículo de rotomoldeo que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en PEKK, tiene un valor de impacto de 4 Nm (35 pulgadas-libras), un espesor de 0,00127 m (0,05 pulgadas) y un valor R de 3114 (700) (35 dividido por 0,05).

Descripción detallada de la invención

El rotomoldeo representa una alternativa a las técnicas de procesamiento de fusión para polímeros de alta temperatura y termoplásticos de ingeniería de alto rendimiento. Estos incluyen poli(arilcetonas) (tales como PEKK, PEEK, PEK y PEKEKK), además de otros polímeros de alta temperatura como poliimidas, PPS y poliamidas de alta temperatura. La limitada capacidad de procesamiento de estos polímeros, además de sus requisitos de alta temperatura durante el procesamiento, hace que el rotomoldeo sea una alternativa importante para la fabricación de materiales utilizados en una variedad de aplicaciones de alta gama.

Los solicitantes han desarrollado nuevos métodos para el rotomoldeo de poli(arilcetonas), tales como la poli(étercetonacetona) (PEKK), que producen piezas con mejor estética y resistencia mejorada al impacto. Los métodos de la presente invención incluyen usar perfiles de temperatura particulares y condiciones de procesamiento adicionales que favorecen el desarrollo de propiedades mejoradas en las partes de rotomoldeo finales.

Se ha identificado que un valor de impacto mínimo deseable para piezas de PEKK de rotomoldeo en aplicaciones tales como la aeroespacial es de aproximadamente 4 Nm. Sin embargo, el rendimiento del impacto en piezas de PEKK producidas por rotomoldeo convencional ha sido insuficiente, presentando una falla frágil después del impacto y niveles de resistencia al impacto por debajo de 4 Nm cuando se mide en muestras con un espesor de aproximadamente 0,127 cm. Como se describe a continuación, las partes producidas usando métodos de rotomoldeo de la presente invención revelan valores de impacto de al menos dos veces ese valor; por ejemplo, a aproximadamente 8,5 Nm (75 pulgadas-libras), cuando se miden en muestras con un grosor de aproximadamente 0,127 cm. La presente invención contempla artículos de rotomoldeo que tienen valores de impacto mayores de 8,5

Nm (por ejemplo, entre aproximadamente 8,5 Nm hasta aproximadamente 11 Nm (95 libras-pulgada), así como artículos de rotomoldeo que tienen valores de impacto superiores a 11 Nm. Además, las piezas producidas por los métodos de la presente invención revelan una falla dúctil, en oposición a la falla frágil tradicional comúnmente observada en las piezas de rotomoldeo producidas a partir de PEKK, otras poli(arilétercetonas) y polímeros de alta temperatura similares (PPS, PEI, etc.) Este comportamiento es altamente deseable en aplicaciones de gama alta como la aeroespacial.

Tal como se usa en el presente documento, el término "artículo" puede usarse indistintamente con "parte" u "objeto". Los artículos de la presente invención pueden comprender, por ejemplo, conductos de aire u otras partes especializadas de geometría intrincada, con aplicaciones potenciales que incluyen, pero no se limitan a, la aeroespacial, de aeronaves, petróleo y gas, electrónica, construcción y construcción de edificios, conductos y recipientes de alta temperatura entre otras.

El "rotomoldeo" (también denominado moldeo rotacional o moldeo rotacional de fundición), como se usa en este documento y en la técnica, comprende colocar una cantidad de un polvo, que comprende al menos un polímero y otros componentes opcionales, en un molde que tiene la geometría deseada del artículo final. El molde se cierra y gira luego, preferiblemente alrededor de dos ejes primarios, mientras se calienta para distribuir el polvo de polímero sobre la superficie interior del molde a medida que pasa por su proceso de fusión. La temperatura pico o máxima del aire interno del molde se controla ajustando la temperatura del horno y el tiempo de permanencia del molde en el horno. También se puede introducir un gas inerte en el molde antes o durante el ciclo de moldeo. El calentamiento del molde y polvo de polímero también se denomina un "ciclo de calentamiento". El ciclo de calentamiento puede comenzar antes o después de que se inicie la rotación del molde. Una vez que el polímero se distribuye de manera sustancialmente uniforme sobre la superficie del molde, se inicia el "ciclo de enfriamiento", que comprende aplicar una pulverización de agua y/o un flujo de aire para enfriar el molde y solidificar el(los) polímero(s) y otros componentes opcionales en el artículo de rotomoldeo final. El artículo de rotomoldeo se recupera durante un paso de descarga, donde se detiene la rotación, se abre el molde y se retira el artículo. El rotomoldeo difiere en muchos aspectos de las técnicas de moldeo en estado de fusión, tales como el moldeo por soplado y moldeo por inyección, en las que uno o más polímeros son forzados bajo presión a moldes en estado fundido.

Como se usa en el presente documento, el "polvo" que se rotomoldea (también denominado "polvo de partida", "polvo original" o "polvo de polímero") se refiere a cualquier tipo de partículas sólidas, que incluyen, pero no se limitan a, gránulos, astillas, pelets o copos. La forma del polvo no está particularmente limitada y puede ser seleccionada por un experto en la técnica.

Tal como se usa en el presente documento, cada compuesto se puede analizar de forma intercambiable con respecto a su fórmula química, nombre químico, abreviatura, etc. Por ejemplo, PEKK puede usarse de forma intercambiable con poli(étercetonacetona). Además, cada compuesto descrito en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, incluye homopolímeros y copolímeros. El término "copolímeros" pretende incluir polímeros que contienen dos o más monómeros diferentes y puede incluir, por ejemplo, polímeros que contienen dos, tres o cuatro unidades monoméricas repetitivas diferentes.

Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, los términos "que comprende" y "que incluye" son inclusivos o abiertos y no excluyen elementos no enumerados adicionales, componentes de composición o etapas de método. En consecuencia, los términos "que comprende" y "que incluye" abarcan los términos más restrictivos "que consiste esencialmente en" y "que consiste en".

Según un aspecto de la presente invención, un método para fabricar un artículo comprende rotomoldear al menos un polímero que comprende una poli(arilcetona) en condiciones efectivas para producir un artículo de rotomoldeo que tiene un valor de impacto de al menos 4 Nm. Como se analiza con más detalle a continuación, las "condiciones efectivas" para producir un artículo de rotomoldeo de la presente invención incluyen el uso de perfiles de temperatura particulares durante el rotomoldeo, y opcionalmente pueden incluir densidades aparentes particulares del polvo original, y la adición de uno o más agentes de flujo y/o agentes de liberación del molde. El valor de impacto de un artículo de rotomoldeo de la presente invención se mide en un artículo de rotomoldeo que tiene un grosor de 0,127 cm según ASTM D5420 ("Método de prueba estándar para la resistencia al impacto de una muestra de plástico plana y rígida por medio de un percutor golpeado por un peso en caída (Impacto de Gardner) usando un Probador de Impacto para Trabajo Pesado BYK Gardner, Modelo Nº. 1120). El valor de impacto se determina usando ASTM D5420, Geometría GE con la siguiente excepción: en la sección 7.1.2, se dice que la geometría del percutor es una punta redonda con un diámetro de 0,5 pulgadas. En lugar de un percutor de punta redonda, se usa un punzón BYK Gardner de 3 partes, pieza Nº. 1227 (referido como el percutor en ASTM D5420).

El "al menos un polímero" que es rotomoldeado comprende, consiste esencialmente en, o consiste en, al menos, una poli(arilcetona), preferiblemente PEKK. Las poli(arilcetonas) pretenden abarcar todos los homopolímeros y copolímeros (que incluyen, por ejemplo, terpolímeros) y similares. En una forma de realización, la poli(aril cetona) se selecciona del grupo que consiste en poliétercetonacetona (PEKK), poliéterétercetona (PEEK), poliétercetona (PEK), poliétercetonaétercetonacetona (PEKEKK) y mezclas de los mismos. El polvo original puede incluir opcionalmente más de una poli(arilétercetona).

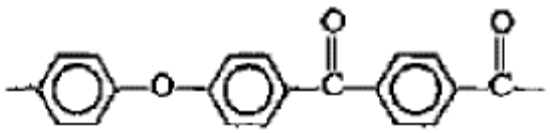
En una forma de realización de ejemplo, la poli(arilcetona) comprende, consiste esencialmente en, o consiste en poliétercetonacetona (PEKK). Las poliétercetocetonas adecuadas para uso en la presente invención pueden comprender o consistir esencialmente en unidades repetitivas representadas por las siguientes fórmulas I y II:

-A-C(=O)-B-C(=O)- I

-A-C(=O)-D-C(=O)- II

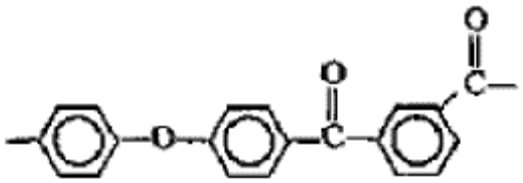
donde A es un grupo p,p'-Ph-O-Ph-, Ph es un radical fenileno, B es p-fenileno y D es m-fenileno. La relación de isómeros de Fórmula I: Fórmula II (T:I) en la poliétercetonacetona puede variar de 100:0 a 0:100. La relación de isómeros puede variarse fácilmente según se desee para lograr un determinado conjunto de propiedades, por ejemplo, variando las cantidades relativas de los diferentes monómeros utilizados para preparar la poliétercetonacetona. Hablando en términos generales, una poliétercetonacetona que tenga una proporción relativamente alta de Fórmula I: Fórmula II será más cristalina que una poliétercetonacetona que tiene una relación más baja de Fórmula I: Fórmula II. Por lo tanto, la relación T:I se puede ajustar para proporcionar una poliétercetonacetona amorfa (no cristalina) o una poliétercetonacetona más cristalina, según se desee. En una forma de realización, puede emplearse una poliétercetonacetona que tiene una relación de isómeros T:I de aproximadamente 50:50 a aproximadamente 90:10.

Por ejemplo, la estructura química de una poliétercetonacetona con todos los enlaces *para*-fenileno [PEKK(T)] puede representarse mediante la siguiente fórmula III:



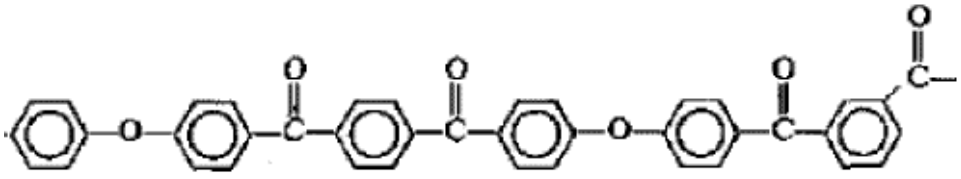
III

La estructura química de una poliétercetonacetona con un enlace *meta*-fenileno en la cadena principal [PEKK(I)] puede representarse mediante la siguiente fórmula IV:



IV

La estructura química para una poliétercetonacetona con isómeros T e I perfectamente alternantes, por ejemplo, un homopolímero que tiene un 50% de composición química tanto de T como de I [PEKK(T/I)] puede representarse mediante la siguiente fórmula V:



V

Las poli(arilcetonas) se pueden preparar mediante cualquier método adecuado, que son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede formar una poli(arilcetona) calentando una mezcla sustancialmente equimolar de al menos un bisfenol y al menos un compuesto dihalobenzoide o al menos un compuesto de halofenol. El polímero

puede ser amorfo o cristalizado, lo que puede controlarse a través de la síntesis del polímero. Adicionalmente, el(los) polímero(s) también pueden ser de cualquier peso molecular adecuado y pueden estar funcionalizados o sulfonados, si se desea. En una forma de realización, el(los) polímero(s) experimenta(n) sulfonación o cualquier ejemplo de modificación superficial conocido por un experto en la técnica.

Poliétercetocetonas adecuadas están disponibles en varias fuentes comerciales bajo varias marcas. Por ejemplo, las poliétercetocetonas se venden bajo la marca de polímeros OXPEKK™ por Oxford Performance Materials, Enfield, Connecticut, incluidos los polímeros OXPEKK™-C, OXPEKK™-CE, OXPEKK™-D y OXPEKK™-SP. Los polímeros de poliétercetonacetona también son fabricados y suministrados por Arkema.

El polvo original puede incluir otros polímeros, además de la poli(arilcetona). En una forma de realización, los otros polímeros comparten puntos de fusión, estabilidades de fusión, etc. similares y son compatibles exhibiendo miscibilidad completa o parcial entre sí. En particular, pueden añadirse a la composición otros polímeros que exhiben compatibilidad mecánica con la poli(arilcetona). También se prevé, sin embargo, que los polímeros no necesiten ser compatibles con la poli(arilcetona). Los otros polímeros pueden incluir, por ejemplo, poliamidas (tales como poliamida 11 y poliamida 12 comercialmente disponibles de Arkema bajo el nombre de Rilsan, poli(hexametilenoadipamida) o poli(Ɛ-caproamida)); polímeros fluorados (tales como PVDF, PTFE y FEP); poliimidas (tales como poliéterimida (PEI), poliimida termoplástica (TPI) y polibencimidazol (PBI)); polisulfonas/sulfuros (tales como sulfuro de polifenileno (PPS), polifenileno sulfona ($PPSO_2$), poliétersulfona (PES), y polifenilsulfona (PPSU)); poli(aril-éteres); y poliacrilonitrilo (PAN). En una forma de realización, los otros polímeros incluyen polímeros y copolímeros de poliamida, polímeros y copolímeros de poliimida, etc. Los polímeros de poliamida pueden ser particularmente adecuados en aplicaciones de alta temperatura. Los polímeros adicionales se pueden mezclar con la poli(arilcetona) por métodos convencionales.

El polvo original también puede incluir componente(s) adicional(es), tal como relleno(s) o aditivo(s), para lograr propiedades específicas deseables en una aplicación particular, tales como modificadores de impacto núcleo-caparazón; rellenos o agentes de refuerzo, tales como fibras de vidrio; fibras de carbono; plastificantes; pigmentos o tintes; estabilizadores térmicos; estabilizadores o absorbentes de la luz ultravioleta; antioxidantes; coadyuvantes de procesamiento o lubricantes; sinergistas ignífugos, tales como Sb_2O_3, borato de zinc y similares; o mezclas de los mismos. Estos componentes pueden estar presentes opcionalmente, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 70 por ciento en peso basado en el peso total de la composición en polvo. Como se comentó previamente, el polvo puede incluir polímeros adicionales. Rellenos adecuados que se pueden agregar al molde incluyen fibras, polvos, escamas, etc. Por ejemplo, los rellenos pueden incluir al menos uno de nanotubos de carbono, fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de poliamida, hidroxiapatita, óxidos de aluminio, óxidos de titanio, nitruro de aluminio, sílice, alúmina, sulfatos de bario, grafeno, grafito, etc. El tamaño y la forma de los rellenos tampoco están particularmente limitados. Dichos rellenos pueden estar presentes opcionalmente en una cantidad de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 70 por ciento en peso.

Los métodos de rotomoldeo de la presente invención se basan, en parte, en la manipulación del perfil de temperatura para maximizar la exposición de la poli(arilcetona) a alta temperatura. Como se muestra, por ejemplo, en la Figura 4, un perfil de temperatura convencional de rotomoldeo comienza con un ciclo de calentamiento, durante cuyo tiempo el polímero se calienta gradualmente. La temperatura del aire dentro del molde aumenta gradualmente, y durante el ciclo de rotación y calentamiento, la temperatura del polímero aumenta por encima de la temperatura de su transición vítrea (Tg) y el punto de fusión (Tm) para el caso de materiales semicristalinos. Casi inmediatamente después de que la temperatura del aire interno del molde alcance el punto de fusión del(de los) polímero(s), se detiene el ciclo de calentamiento y se inicia el ciclo de enfriamiento, lo que provoca que la temperatura del aire interno del molde baje sustancialmente.

Los solicitantes han descubierto que los perfiles de temperatura (por ejemplo, ciclos de calentamiento y enfriamiento) se pueden controlar y ajustar para mejorar las propiedades de impacto y el aspecto de una pieza de rotomoldeo. Maximizar la exposición de un polvo que comprende una poli(arilcetona), particularmente un polvo de PEKK, a altas temperaturas durante el rotomoldeo promueve mejoras en las propiedades de impacto final y en el aspecto general.

Según una forma de realización, un método de rotomoldeo de la presente invención comprende calentar el molde durante un período de tiempo después de que la temperatura del aire interno del molde alcanza el punto de fusión más alto del al menos un polímero. En lugar de detener el ciclo de calentamiento e iniciar el ciclo de enfriamiento inmediatamente (o casi inmediatamente) después de que la temperatura del aire interno del molde alcanza el punto de fusión del(los) polímero(s), el ciclo de calentamiento se mantiene durante un período adicional antes de iniciar el ciclo de enfriamiento. En el caso de que se incluya más de un polímero en el polvo original, el ciclo de calentamiento se mantiene preferiblemente después de que la temperatura del aire interno del molde alcanza el punto de fusión del polímero que tiene el punto de fusión más alto (es decir, el punto de fusión más alto del al menos un polímero). Si solo se incluye un polímero en el polvo original, el molde se calienta durante un período de tiempo después de que la temperatura del aire interno del molde alcanza el punto de fusión del polímero. Ejemplos de perfiles de temperatura según los métodos de la presente invención que usan PEKK, en comparación con un proceso de moldeo en estado fundido, se proporcionan en la Figura 6.

Según formas de realización particulares, el molde se calienta durante al menos aproximadamente 5 minutos, al menos aproximadamente 10 minutos, al menos aproximadamente 20 minutos o al menos aproximadamente 30 minutos después de que la temperatura del aire interno del molde alcanza el punto de fusión más alto del al menos un polímero, antes de iniciar el ciclo de enfriamiento. En formas de realización preferidas, el ciclo de calentamiento se mantiene entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 45 minutos, entre aproximadamente 10 minutos y aproximadamente 40 minutos, o preferiblemente entre aproximadamente 20 minutos y aproximadamente 30 minutos después de que la temperatura del aire interno del molde se eleve por encima del punto de fusión más alto del(los) polímero(s), antes de iniciar el ciclo de enfriamiento. Dependiendo de su estructura química, por ejemplo, los polímeros y copolímeros de PEKK exhiben puntos de fusión por debajo de 400° C (752° F), yendo desde aproximadamente 300° C (572° F) hasta aproximadamente 380° C (716° F).

Según una forma de realización, un método de la presente invención comprende mantener la temperatura del aire interno del molde dentro de aproximadamente 75° F (42° C) del punto de fusión más alto del(los) polímero(s) (es decir, dentro de aproximadamente 75° F, 42° C por encima y/o por debajo del punto de fusión más alto) durante un período de tiempo después de que la temperatura del aire interno del molde alcanza el punto de fusión más alto del al menos un polímero. Alternativamente, manipulando la temperatura del horno y la duración del calentamiento del molde, la temperatura del aire interno del molde se mantiene dentro de aproximadamente 60° F (33° C), aproximadamente 50° F (28° C), aproximadamente 40° F (22° C), aproximadamente 30° F (17° C), aproximadamente 20° F (11° C), o aproximadamente 10° F (6° C) del punto de fusión más alto del(los) polímero(s) por un período de tiempo después de que la temperatura del aire interno del molde alcanza el punto de fusión más alto del al menos un polímero.

Según formas de realización particulares, un método de la presente invención comprende mantener la temperatura del aire interno del molde a más de 550° F (288° C) durante al menos aproximadamente 10 minutos, al menos aproximadamente 15 minutos, o al menos aproximadamente 20 minutos. Según otra forma de realización, la temperatura del aire interno del molde se mantiene a más de 550° F (288° C) durante entre aproximadamente 15 minutos y aproximadamente 45 minutos, o entre aproximadamente 20 minutos y aproximadamente 40 minutos. Otras formas de realización de la presente invención comprenden mantener la temperatura del aire interno del molde a más de 600° F (315° C) durante al menos aproximadamente 10 minutos, al menos aproximadamente 15 minutos, o al menos aproximadamente 20 minutos, o entre aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 30 minutos. En otra forma de realización, la temperatura del aire interno del molde se mantiene entre aproximadamente 620° F (327° C) y aproximadamente 660° F (349° C) durante entre aproximadamente 10 minutos y aproximadamente 20 minutos. La temperatura del aire interno se mantiene preferiblemente por debajo de las temperaturas a las que el(los) polímero(s) que se rotomoldea(n) comienza(n) a experimentar una degradación significativa; por ejemplo, para PEKK esto generalmente es 752° F (400° C).

Los solicitantes también han descubierto que la densidad aparente del polvo original es un parámetro importante para mejorar la cobertura de la pared y las propiedades generales de una pieza de rotomoldeo. Según una forma de realización, un método para fabricar un artículo comprende rotomoldear un polvo que comprende pelets trituradas de una poli(arilcetona) (preferiblemente PEKK) que tiene una densidad aparente mayor de aproximadamente 250 g/l. Según otras formas de realización, el polvo que comprende pelets trituradas de una poli(arilcetona) (preferiblemente PEKK) tiene una densidad aparente mayor de aproximadamente 300 g/l, mayor de aproximadamente 350 g/l, mayor de aproximadamente 400 g/l, mayor de aproximadamente 450 g/l, mayor de aproximadamente 500 g/l, mayor de aproximadamente 550 g/l, mayor de aproximadamente 600 g/l, o mayor de aproximadamente 650 g/l. Según formas de realización particulares, el polvo comprende pelets trituradas de una poli(arilcetona) (preferiblemente PEKK) que tienen una densidad aparente de entre aproximadamente 250 g/l y aproximadamente 700 g/l, entre aproximadamente 400 g/l y aproximadamente 700 g/l, o entre aproximadamente 400 g/l a aproximadamente 600 g/l. Por ejemplo, según formas de realización particulares, el polvo comprende pelets trituradas de una poli(arilcetona) (preferiblemente PEKK) que tienen una densidad aparente de al menos aproximadamente 400 g/l, entre aproximadamente 400 g/l y aproximadamente 500 g/l, entre aproximadamente 400 g/l y aproximadamente 450 g/l, o entre aproximadamente 400 g/l y aproximadamente 410 g/l.

Según formas de realización alternativas, uno o más agentes de flujo y/o uno o más agentes de liberación del molde pueden aplicarse a la superficie del molde antes del rotomoldeo. Ejemplos de agentes de liberación del molde preferidos incluyen Chemtrend® E-331 y Freekote® 770-NC.

Una forma de realización de la invención presente proporciona un artículo de rotomoldeo que comprende al menos un polímero que comprende o consiste en una poli(arilcetona) (preferiblemente PEKK), en donde el artículo de rotomoldeo tiene un valor de impacto mayor de 4 NM. Según formas de realización particulares, el artículo de rotomoldeo tiene un valor de impacto de entre aproximadamente 4,5 Nm (40 pulgadas-libras) a aproximadamente 11 Nm (95 pulgadas-libras) (por ejemplo, entre aproximadamente 4,5 Nm a aproximadamente 8,5 Nm y un espesor de aproximadamente 0,127 cm a aproximadamente 0,152 cm.

La presente invención contempla artículos de rotomoldeo que tienen valores de impacto mayores de 8,5 Nm (por ejemplo, entre aproximadamente 8,5 Nm a aproximadamente 11 Nm), así como artículos de rotomoldeo que tienen valores de impacto superiores a 11 Nm. Ejemplos de artículos de rotomoldeo de la presente invención se muestran en la Figura 13, en la que un artículo de rotomoldeo más pequeño tiene dimensiones de aproximadamente 20 cm x

8,9 cm x 8,9 cm y un artículo de rotomoldeo más grande tiene unas dimensiones de aproximadamente 61 cm x 38 cm x 10 cm.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para describir propiedades y formas de realización de la invención en más detalle y están destinados a ilustrar, no a limitar, la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Propiedades de muestras de PEKK de moldeo en estado fundido "sin estrés"

Para comprender la capacidad de PEKK de ofrecer el rendimiento de impacto requerido (4 Nm para muestras de 0,127 cm de espesor) se desarrolló un proceso para la producción de muestras "sin estrés". El proceso se basa en el moldeo en estado fundido del polímero de PEKK en polvo bajo una geometría restringida (dictada por un molde) sin la aplicación de una presión normal (que se usa normalmente en técnicas de moldeo en estado fundido de plásticos) para permitir el flujo libre del polímero fundido y reducir las tensiones internas creadas en el proceso de moldeo. El procedimiento se representa en la Figura 1.

Usando este método, se produjeron muestras con varios tiempos de fusión y la resistencia al impacto resultante se midió en muestras de 0,127 cm. Los resultados revelaron que las muestras de PEKK "sin estrés" producidas con OXPEKK SP lote M166 logran el nivel de impacto deseado (4 Nm) después de solo 10 minutos de fusión. Como se muestra en la Figura 2, las muestras producidas con tiempos de fusión más largos (20, 30 minutos) mostraron propiedades de impacto significativamente mejoradas, mostrando valores cercanos a 3 veces el requerimiento deseado. En general, estos resultados sugieren que PEKK es capaz de producir el rendimiento de impacto requerido en aplicaciones de alta gama.

También se llevaron a cabo experimentos con polvos de PEKK de baja viscosidad (alto MVI) (Arkema PEKK SP P500, lote P11SP009). El rendimiento de impacto de las muestras "sin estrés" producidas con este grado utilizando el proceso de moldeo en estado fundido descrito anteriormente (moldeo por compresión sin presión) indica que una viscosidad reducida no necesariamente conduce a un rendimiento de mayor impacto durante el mismo tiempo de fusión.

Como se ve en la Figura 3, los datos de impacto sugieren diferencias entre la PEKK SP P500 producida por Arkema (lote P11SP009) y el polvo más viscoso descrito anteriormente (OXPEKK™ SP lote M166). A pesar de su baja viscosidad, el lote P11SP009 requiere tiempos de fusión mayores para lograr un nivel de impacto superior a 4 Nm. Los datos en la Figura 3 muestran que después de 20 minutos, se obtiene un valor de 4,2 Nm (37 pulgadas-libras) con esta muestra, que es relativamente bajo en comparación con el obtenido con la resina OXPEKK™ SP lote M166 (cerca de 9,0 Nm, 80 pulgadas-libras).

En ambos casos, los tiempos de fusión mayores promueven niveles más altos de impacto y se logra un valor superior a 85 pulgadas-libras con Arkema PEKK SP P500, lote P11SP009 después de 60 minutos. Estos resultados indican en general que las propiedades físicas adicionales del polvo (por ejemplo, tamaño de partícula y densidad aparente) contribuyen al rendimiento de impacto final de una pieza de PEKK producida con este método. Estos resultados sugieren que las propiedades físicas adicionales también deberían contribuir al rendimiento de impacto final de las piezas de PEKK producidas por rotomoldeo.

Ejemplo 2 - Condiciones de rotomoldeo

Los métodos descritos en este documento se llevaron a cabo en una máquina de rotomoldeo STP Lab 40 equipada con sistemas de refrigeración por aire y agua. La unidad tiene capacidades de alta temperatura con una temperatura máxima del horno de 700° F (cerca de 370° C). Para esta unidad, la rotación está disponible en dos ejes con control de ordenador específico y capacidades de adquisición de datos.

Las pruebas iniciales de fusión revelaron la posibilidad de rotomoldeo de PEKK a temperaturas cercanas a los 625° F (329° C). En estos experimentos, se colocaron muestras pequeñas de polvo de PEKK en un horno a temperatura constante durante un corto período de tiempo, típicamente alrededor de 5 minutos. Los resultados sugirieron que las temperaturas más altas (cerca de 650° F, 343° C) promovieron la fusión completa del polvo, mientras que se observaron fusión y fusión del polvo insuficientes a temperaturas más bajas (cerca de 600° F, 315° C). En estas condiciones, una temperatura cercana a 625° F (329° C) pareció proporcionar niveles apropiados de interacción con el polvo que serían favorables durante un proceso de rotomoldeo.

Los polvos de PEKK son en general muy viscosos. El uso de un agente de liberación del molde es una práctica común cuando se trata de resinas de gran viscosidad. Sin embargo, se debe tener cuidado ya que cantidades excesivas de liberación del molde pueden dar como resultado partes con rendimiento de impacto malo o insuficiente. Algunos ejemplos de agentes de liberación del molde comerciales utilizados en este estudio incluyen Chemtrend® E-331 y Freekote® 770-NC.

La optimización del proceso de rotomoldeo es necesaria para el caso de polímeros de gran viscosidad y alta temperatura. En el caso de PEKK, la optimización del proceso incluyó varios parámetros. Como se describe en

detalle a continuación, las propiedades del polvo son muy importantes para la mejora de la estética de una pieza de rotomoldeo. Además de esto, aumentar la densidad aparente del polvo tiene un efecto directo sobre el rendimiento global del impacto de la pieza resultante. Los procesos de rotomoldeo de la presente invención incluyen preferiblemente el uso de un polvo con una densidad aparente, una forma de partícula y una distribución de tamaño de partícula apropiados. Se obtuvieron resultados de alto impacto con piezas de rotomoldeo obtenidas de polvos originales con una densidad aparente superior a aproximadamente 400 g/l.

Como se describió anteriormente, los procesos de rotomoldeo descritos en esta invención se basan, en parte, en la manipulación del perfil de temperatura para maximizar la exposición del polvo de poli(arilcetona) a alta temperatura. Un perfil de temperatura tradicional en rotomoldeo incluye un calentamiento gradual de la pieza, en el que la velocidad de calentamiento está determinada por la temperatura seleccionada del horno. La temperatura del aire dentro del molde aumenta gradualmente, y durante el proceso de rotación y calentamiento, la temperatura del polímero aumenta por encima de su transición vítrea (Tg) y puntos de fusión (Tm) para el caso de materiales semicristalinos. Para PEKK, se muestra un perfil de temperatura de rotomoldeo tradicional en la Figura 4.

Como se indicó anteriormente, las pruebas iniciales de fusión revelaron que las temperaturas cercanas a los 625° F (329° C) deberían ser apropiadas. Debido a esto, las temperaturas internas del aire (PIAT) en estos estudios de rotomoldeo se mantuvieron dentro del intervalo de 620 - 660° F (327° C - 349° C). Los efectos de temperatura parecen tener una gran influencia en el rendimiento de impacto de la pieza resultante. Al comparar varios procesos de fabricación, es evidente que los procesos de enfriamiento y calentamiento son dramáticamente diferentes. Esto se ilustra en la Figura 5 donde el perfil de temperatura de un ciclo de rotomoldeo tradicional se compara con el observado para muestras preparadas mediante los procesos de moldeo en estado fundido descritos anteriormente y en la Figura 1. En este caso, se incluyen dos procesos de moldeo en estado fundido. El proceso de "placas enfriadas" incluye la transferencia inmediata de la pieza moldeada desde una prensa caliente o placas metálicas calentadas a una prensa en frío o placas sin calefacción después de un cierto tiempo de fusión (en este caso 30 minutos). Por el contrario, el proceso "enfriamiento por el aire" incluye retirar la pieza moldeada de la prensa caliente y permitir que se enfríe simplemente por exposición a las condiciones ambientales. Como se ve en la Figura 5, las tasas de calentamiento y enfriamiento son dramáticamente diferentes entre estos procesos.

Los resultados sugieren que las muestras de PEKK producidas por todos estos procesos de fabricación muestran claras diferencias en sus propiedades de impacto. Las piezas de PEKK producidas con un proceso de rotomoldeo tradicional muestran un valor de impacto dentro de 0,57-2,8 Nm (5-25 pulgadas-libras). Por el contrario, se observan valores de alrededor de 80 pulgadas-libras en muestras moldeadas en estado fundido usando el proceso de "placas enfriadas", mientras que se han observado valores entre 11,3-13,6 Nm (100-120 pulgadas-libras) en piezas de PEKK moldeadas en estado fundido "enfriado por aire".

Los perfiles de temperatura (ciclos de calentamiento y enfriamiento) se pueden controlar y ajustar específicamente para mejorar las propiedades de impacto y el aspecto de una pieza rotomoldeada. Maximizar la exposición del polvo de PEKK a altas temperaturas durante el rotomoldeo promueve aumentos en las propiedades de impacto final y en el aspecto general. Ejemplos de perfiles de temperatura usados para producir piezas de rotomoldeo de PEKK según la presente invención, en comparación con un proceso de moldeo en estado fundido, se muestran en la Figura 6.

La modificación del perfil de temperatura en el rotomoldeo promueve piezas con propiedades de impacto mejoradas. Las muestras producidas por esta ruta muestran valores de impacto cercanos a 5,7 Nm (50 pulgadas-libras), que en algunos casos representan 2, 3 o incluso 5 veces el valor tradicional obtenido para piezas de PEKK producidas por un proceso de rotomoldeo convencional. La resistencia al impacto de estas muestras se resume en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Descripción de la muestra	Procedimiento	Tiempo por encima de 550º F (288º C) (minutos)	Resistencia al impacto Nm (pulgadas-libras)
Moldeo en estado fundido	Enfriado por aire	33,4	10,69 (95)
Rotomoldeado 100719b	Rotomoldeo tradicional	8,5	<1,12 (<10)
Rotomoldeado 100813b	Rotomoldeo de la presente invención	24,6	5,4 (48)
Rotomoldeado 100805b		25,6	5,18 (46)
Rotomoldeado 100806b		28,5	4,95 (44)
Rotomoldeado 100810b		33,9	5,63 (50)

Es importante señalar que a pesar de la naturaleza altamente dinámica del proceso de rotomoldeo, se obtienen propiedades muy consistentes entre las muestras producidas por los procedimientos de la presente invención. Se muestran ejemplos adicionales de datos de resistencia al impacto obtenidos a partir de piezas producidas mediante procesos de rotomoldeo de la presente invención en la Figura 7 (por ejemplo, entre aproximadamente 4,5 Nm (40 pulgadas-libras) a aproximadamente 8,3 Nm (73 pulgadas-libras). En algunos casos, el valor de impacto se aproxima a 8,5 Nm (75 pulgadas-libras), lo que representa aproximadamente 2 veces más que el requisito de impacto sugerido de 4 Nm. La presente invención también contempla valores de impacto superiores a 8,5 Nm.

Como se representa en la Figura 8, además de la resistencia al impacto mejorada, las muestras producidas por procesos de rotomoldeo de la presente invención muestran un claro comportamiento de falla dúctil bajo prueba de impacto. Este rendimiento es muy superior a los datos históricos o al rendimiento tradicional obtenido en piezas de PEKK donde se observa un comportamiento muy frágil después del impacto.

Ejemplo 3 - Densidad aparente

La densidad aparente es un parámetro extremadamente importante para mejorar la cobertura de la pared y las propiedades generales de una pieza de rotomoldeo. Las propiedades del polvo tales como el tamaño de partícula, la forma y la distribución del tamaño de partícula influyen fuertemente en la apariencia resultante de una pieza de rotomoldeo. Para PEKK, los experimentos se llevaron a cabo utilizando escamas de reactor con una densidad aparente de aproximadamente 170 g/l. La pieza resultante mostró una cobertura mala de la pared, lo que se cree que es debido a la baja densidad aparente del polvo, la alta viscosidad del polímero y el gran tamaño de partícula de la escama. Esto se muestra en la Figura 9 para las piezas producidas usando un molde de tanque cuadrado (20 cm x 8,9 cm x 8,9 cm).

En general, la escama parece ser demasiado gruesa para una cobertura total de la pared. Sin embargo, como se muestra en la Figura 9, la morfología se mejora enormemente con uno de los procedimientos de rotomoldeo de la presente invención descritos anteriormente. La apariencia de la pieza obtenida con un proceso de la presente invención aumenta drásticamente y la pieza resultante tiene una cobertura y una definición de molde mejoradas.

Se han observado beneficios adicionales en el rotomoldeo de escamas de PEKK puras con el uso de polvos de PEKK de baja viscosidad (MVI alto) (Arkema PEKK SP P500, lote P1 1SP009). En este caso, las mejoras en la apariencia están quizás relacionadas con la mejor fluidez de esta resina debida a su menor viscosidad y peso molecular.

Los mejores resultados en la apariencia final de una pieza de rotomoldeo se obtienen típicamente mediante incrementos adicionales en la densidad aparente. Esto se puede obtener típicamente moliendo las escamas del reactor a un polvo más fino, lo que da como resultado un material en polvo con una densidad aparente típica de aproximadamente 250 g/l. Los equipos a escala de laboratorio, como Hokosawa Hammer Mill, han sido efectivos para la molienda de polvos de PEKK con densidades aparentes por debajo de 200 g/l. Aunque se usaron grados de PEKK pseudo-amorfos en estos experimentos, los resultados también deberían ser satisfactorios para la molienda de polvos de PEKK semicristalinos cuando la densidad aparente se encuentra dentro de este rango. Un ejemplo de la mejora en la cobertura de la pared obtenida con un polvo de mayor densidad aparente (escamas molidas) se muestra en la Figura 10.

Se observan mejores resultados cuando se mejora adicionalmente la densidad aparente del polvo, particularmente a o por encima de 400 g/l (por ejemplo, entre aproximadamente 400 g/l a aproximadamente 700 g/l). Las piezas producidas con este material muestran una buena replicación del molde y una cobertura de pared satisfactoria debido al mayor flujo del polvo original. También se puede obtener un polvo con estas características directamente de las operaciones de molienda, sin embargo los procesos de molienda a escala de laboratorio pueden ser un poco complicados. La ductilidad de un grado de PEKK pseudo-amorfo hace que el proceso de molienda sea extremadamente desafiante y que se requiera operaciones de molienda más sofisticadas. Con equipos a escala de laboratorio, la molienda de pelets de PEKK facilita la producción del polvo deseado. En la Figura 11 se muestra una imagen de una pieza final resultante de un polvo con una densidad aparente de aproximadamente 408 g/l.

Además de la apariencia mejorada, las propiedades de impacto global también se mejoran con el procedimiento de la presente invención, como se describe en la sección previa. Un resumen de las condiciones y propiedades de estas muestras se muestra en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Muestra	09121	110504b	110224d
Procedencia de PEKK	Molido	Escamas molidas	Pelets molidas
Temperatura del horno Nº 1, ºC (º F)	398,9 (750)	412,8 (775)	412,8 (775)
Tiempo de horno Nº 1 (minutos)	22	20	20

Temperatura del horno Nº 2, ºC, (º F)	--	329,4 (625)	329,4 (625)
Tiempo de horno Nº 2 (minutos)	--	15	15
Enfriamiento Nº 1	Aire	Agua	Agua
Enfriamiento Nº 2	--	Aire	Aire
PIAT (º F)	597	641	667
Impacto, Nm (pulgadas-libras)	<1,12 (<10)	1,91 (17)	6,3 (56)

Ejemplo 4 - Uso de agentes de flujo

Las imperfecciones superficiales aparecen comúnmente en las piezas de rotomoldeo, especialmente con materiales muy viscosos. Para PEKK, la mayoría de estas aparecen en forma de agujeros de alfiler, que generalmente están causadas por una gran viscosidad de la resina y se observan comúnmente en secciones con geometría compleja. Estas incluyen secciones donde el radio interior del molde es pronunciado o en regiones de paredes delgadas. Estos problemas se abordan mediante la introducción de agentes de flujo para facilitar el flujo de las resinas de gran viscosidad, especialmente en los radios interiores, como los que se encuentran alrededor de los insertos moldeados y los hilos moldeados.

Como se muestra en la Figura 12, los experimentos de rotomoldeo en presencia de pequeñas cantidades de agente de flujo después del proceso de rotomoldeo descrito anteriormente sugieren claras mejoras en la apariencia final de la pieza. Las imágenes que se muestran en la figura 12 ilustran las mejoras en apariencia obtenidas con el uso de un agente de flujo. Como se observó, las imperfecciones de la superficie se reducen en gran medida y las piezas procesadas con un agente de flujo muestran un número significativamente reducido de imperfecciones en la superficie o agujeros de alfiler. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la adición de agente de flujo en exceso podría tener un efecto directo sobre las propiedades de impacto de la pieza. Se ha observado un impacto marginal en muestras producidas con grandes cantidades de agente de flujo.

Ejemplo 5 - Producción de piezas de rotomoldeo a gran escala

La producción de piezas de rotomoldeo a gran escala representa un desafío, especialmente cuando se trata de materiales de gran viscosidad y flujo deficiente tales como policetonas aromáticas. De interés específico es la influencia de las condiciones de procesamiento sobre el control del espesor en piezas grandes. La cobertura uniforme de la pared o el grosor de la pared es fundamental, ya que tiene un efecto directo en el rendimiento general de impacto de la pieza resultante.

Los procesos de rotomoldeo de la presente invención se han implementado con éxito para la producción de piezas a gran escala. Los experimentos para producir piezas de PEKK a gran escala con un espesor de 0,127-0,152 cm se llevaron a cabo usando un molde de rotomoldeo modificado con dimensiones de 61 cm x 38 cm x10 cm.

El molde se lijó antes de su uso para asegurar un buen acabado superficial. Los experimentos incluyeron polvo obtenido de pelets de PEKK (OXPEKK® SP, lote M166) con una densidad aparente superior a 400 g/l. La pieza resultante que se muestra en la Figura 13 muestra un grosor de pared muy homogéneo. Se ha obtenido un control preciso del espesor sobre todas las dimensiones de la pieza mediante la manipulación de las velocidades de rotación en la máquina de rotomoldeo.

Aunque la presente invención se ha descrito en conexión con formas de realización específicas, debe entenderse que la invención tal como se reivindica no debería estar indebidamente limitada a dichas formas de realización específicas. De hecho, diversas modificaciones y variaciones de las composiciones y métodos descritos de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica y están destinadas a estar dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un artículo que comprende:

El rotomoldeo de al menos un polímero que comprende una poli(arilcetona) en condiciones eficaces para producir un artículo de rotomoldeo que tiene un valor de impacto de al menos 4 Nm (35 pulgadas-libras) según ASTM D5420, donde el rotomoldeo comprende colocar un polvo que tiene una densidad aparente mayor de 250 g/l que comprende el al menos un polímero en un molde y calentar el molde mientras se hace girar el molde durante al menos aproximadamente 10 minutos después de que la temperatura del aire interno del molde alcanza el punto de fusión más alto del al menos un polímero y mantener la temperatura del aire interno del molde dentro de 24º C (75º F) del punto de fusión más alto del al menos un polímero durante al menos aproximadamente 10 minutos.

2. Un método de fabricación de un artículo según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero se selecciona del grupo que consiste de poliétercetonacetona (PEKK), poliéterétercetona (PEEK), poliétercetona (PEK), poliétercetonaétercetonacetona (PEKEKK) y mezclas de los mismos.

3. Un método de fabricación de un artículo según la reivindicación 2, en donde la poli(arilcetona) comprende PEKK.

4. Un método de fabricación de un artículo según la reivindicación 1, que además comprende añadir uno o más agentes de flujo al molde.

5. Un método de fabricación de un artículo según la reivindicación 1, que además comprende añadir uno o más agentes de liberación del molde al molde.

6. Un artículo de rotomoldeo que comprende al menos un polímero que comprende una poli(arilcetona), en donde el artículo de rotomoldeo tiene un valor de impacto de más de 4 Nm (35 pulgadas-libras) según ASTM D5420.

7. Un artículo de rotomoldeo según la reivindicación 6, en donde el al menos un polímero comprende una o más poli(arilcetona) seleccionada de poliétercetonacetonas (PEKK), poliéterétercetonas (PEEK), poliétercetonas (PEK), poliétercetonaétercetonacetonas (PEKEKK) o mezclas de los mismos.

8. Un artículo de rotomoldeo según la reivindicación 7, en donde la poli(arilcetona) comprende PEKK.

9. Un artículo de rotomoldeo según la reivindicación 8, en donde el artículo de rotomoldeo tiene un valor de impacto de entre aproximadamente 4,5 Nm (40 pulgadas-libras) a aproximadamente 11 Nm (95 pulgadas-libras) según ASTM D5420.

10. Un artículo de rotomoldeo según la reivindicación 8, en donde el artículo de rotomoldeo tiene un espesor de aproximadamente 1,3 mm (0,05”) a aproximadamente 1,5 mm (0,06”).

11. Un artículo de rotomoldeo según la reivindicación 8, en donde el artículo de rotomoldeo tiene un valor de impacto (a) en Nm (libras) determinado utilizando la norma ASTM D5420, un espesor (b) en m (pulgadas), y en donde la relación (R) del valor de impacto a espesor del artículo de rotomoldeo es al menos 2669 (600).

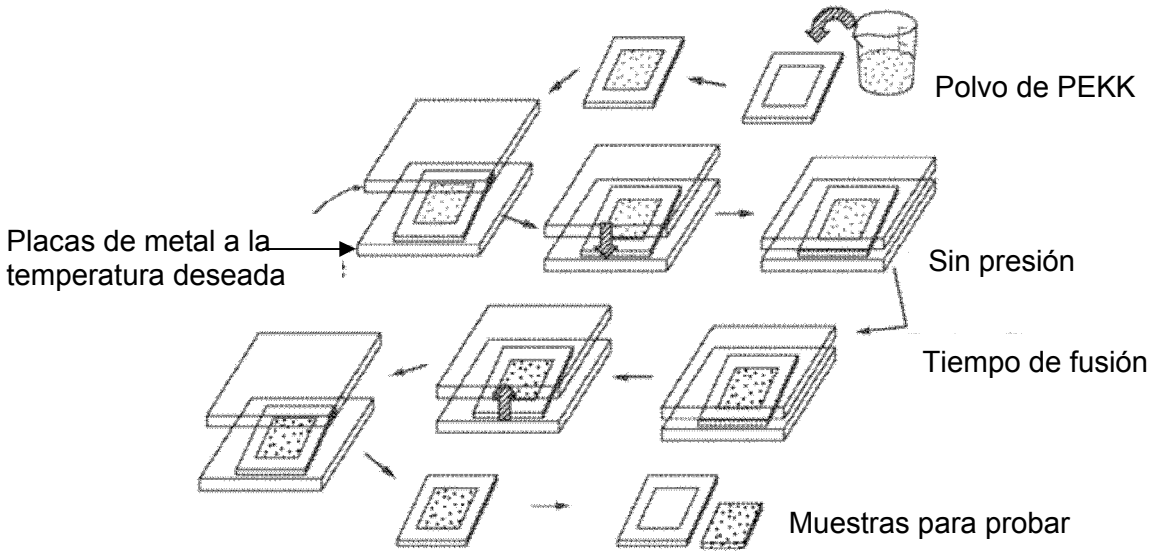


Figura 1

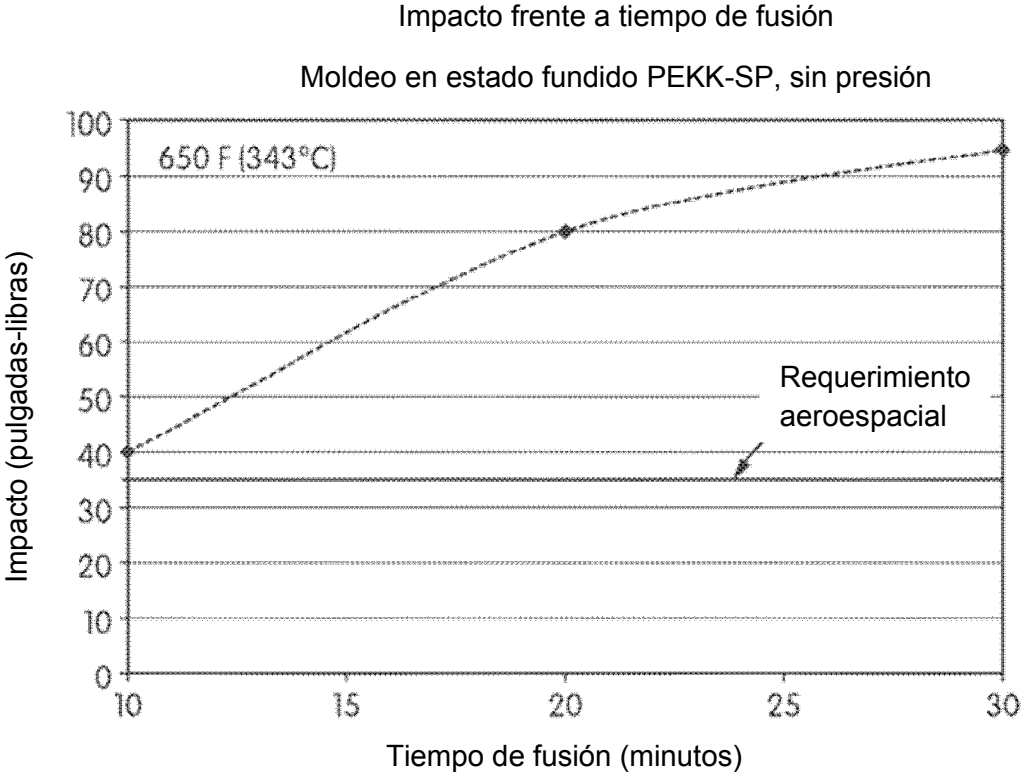


Figura 2

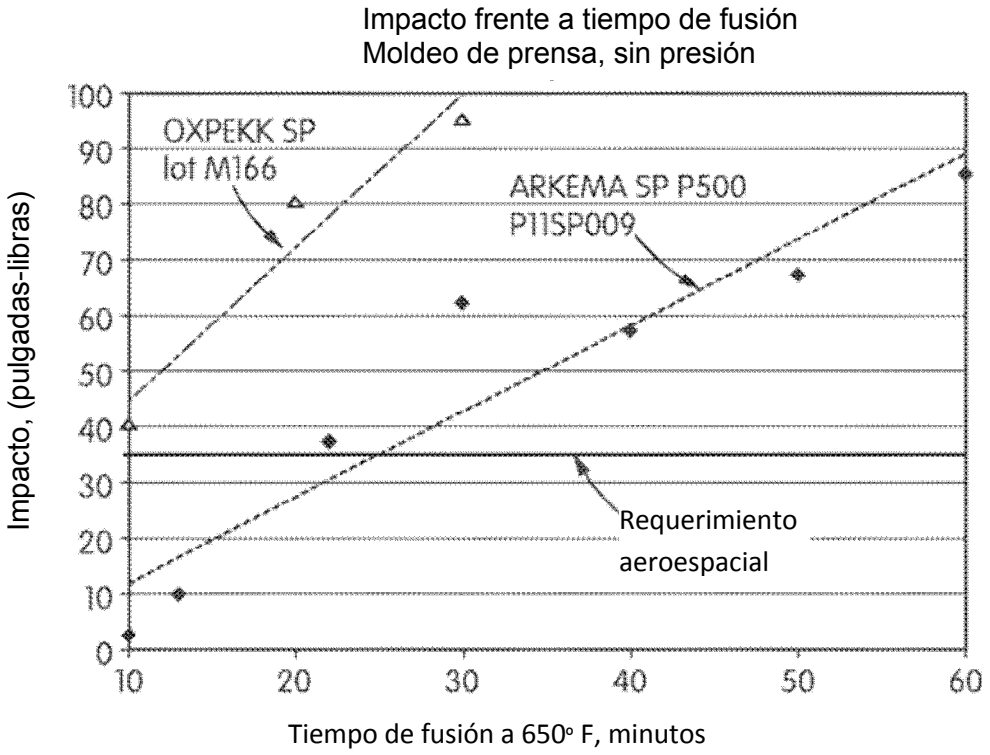


Figura 3

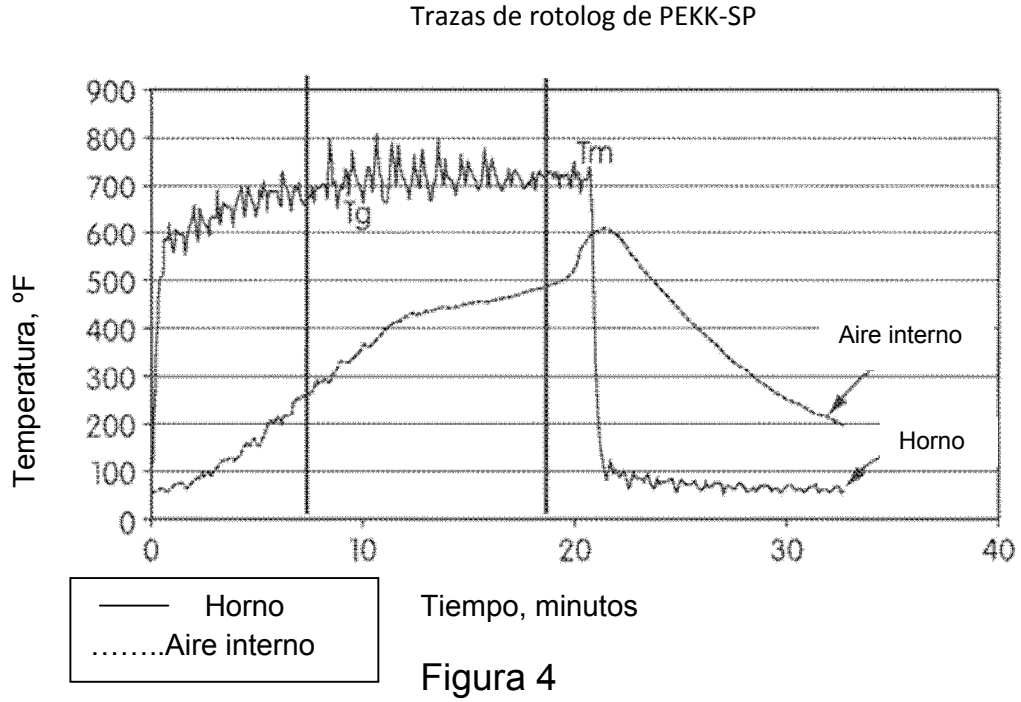


Figura 4

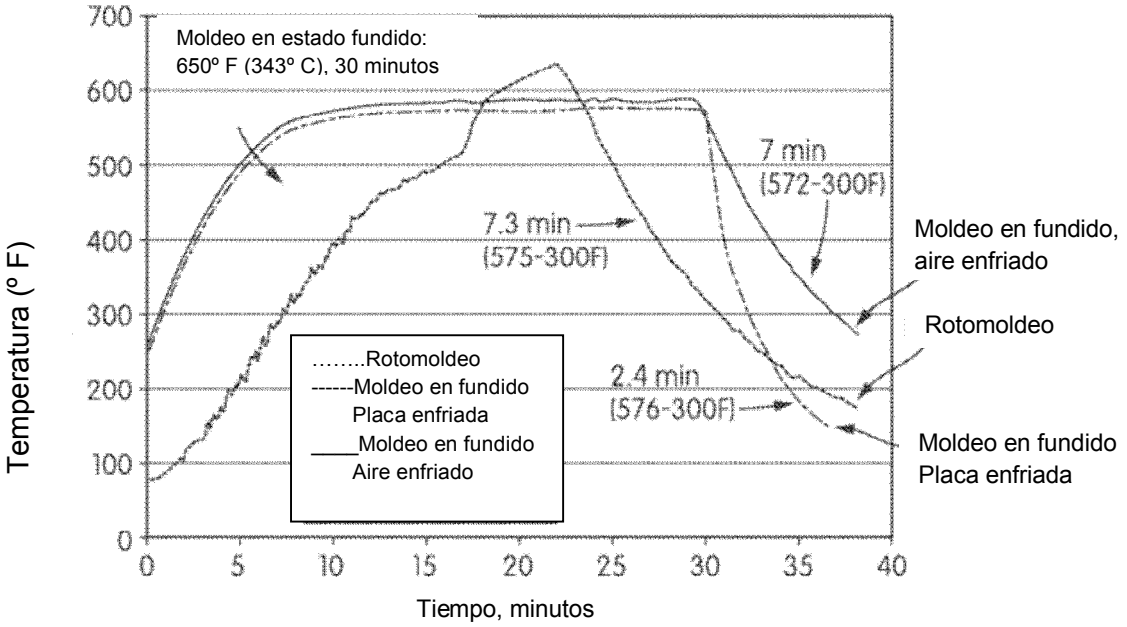


Figura 5

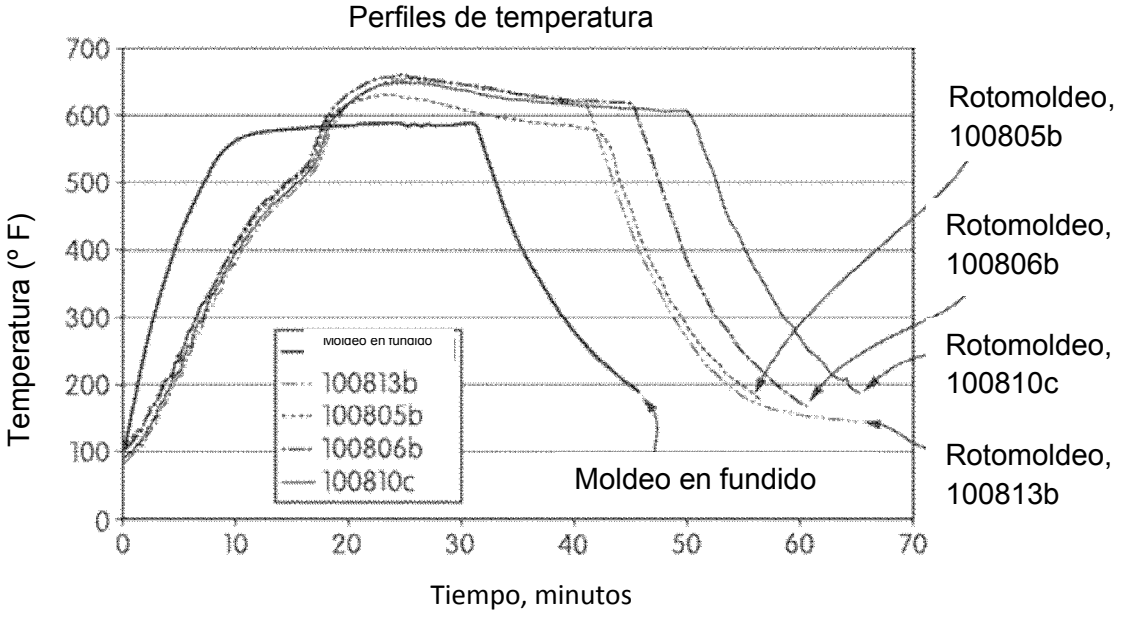


Figura 6

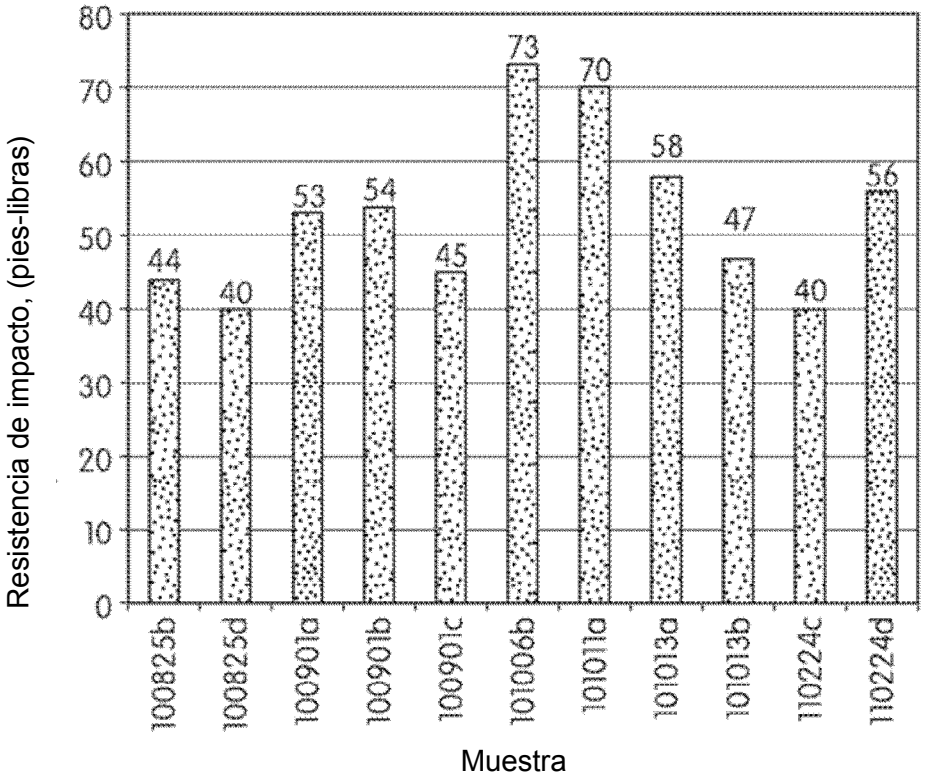
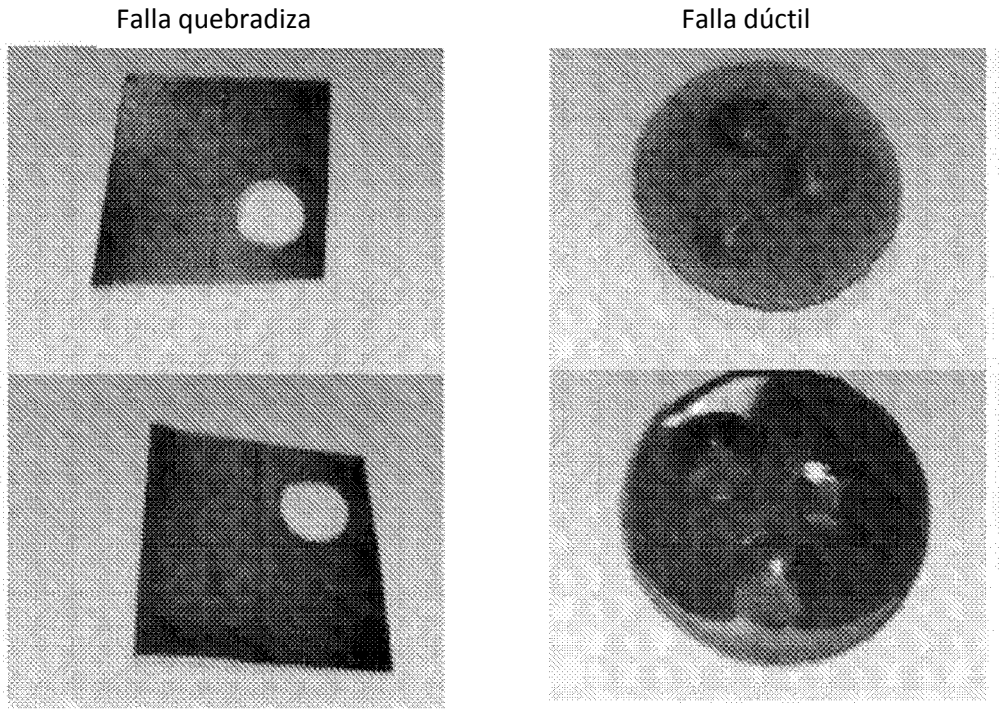


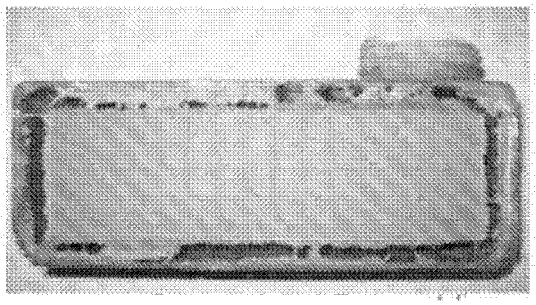
Figura 7



Rendimiento de PEKK histórico.
Procedimiento de rotomoldeo convencional.

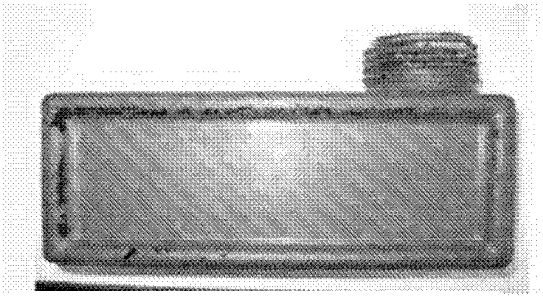
Rendimiento con el procedimiento de rotomoldeo optimizado

Figura 8



Rotomoldeo convencional

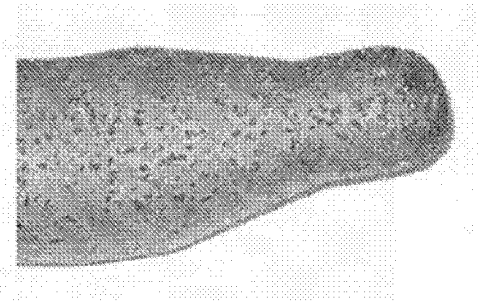
Muestra. Nº 091214c



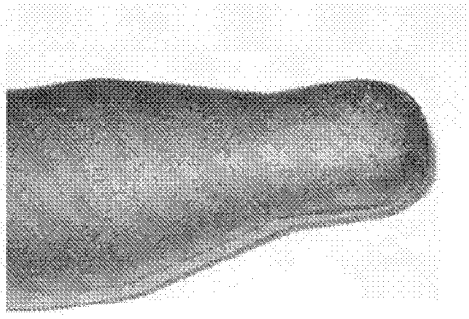
Rotomoldeo optimizado

Muestra $N^0$110504b

Figura 9

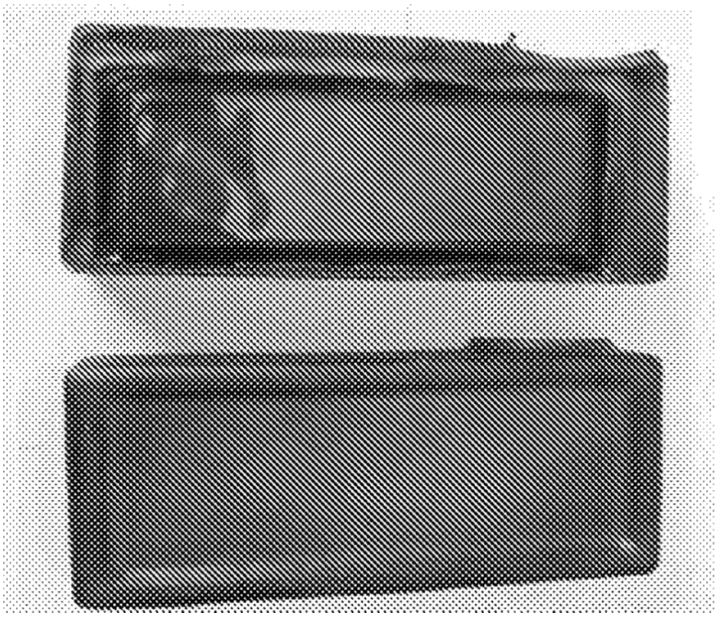


Escamas de partida (170 g/l)



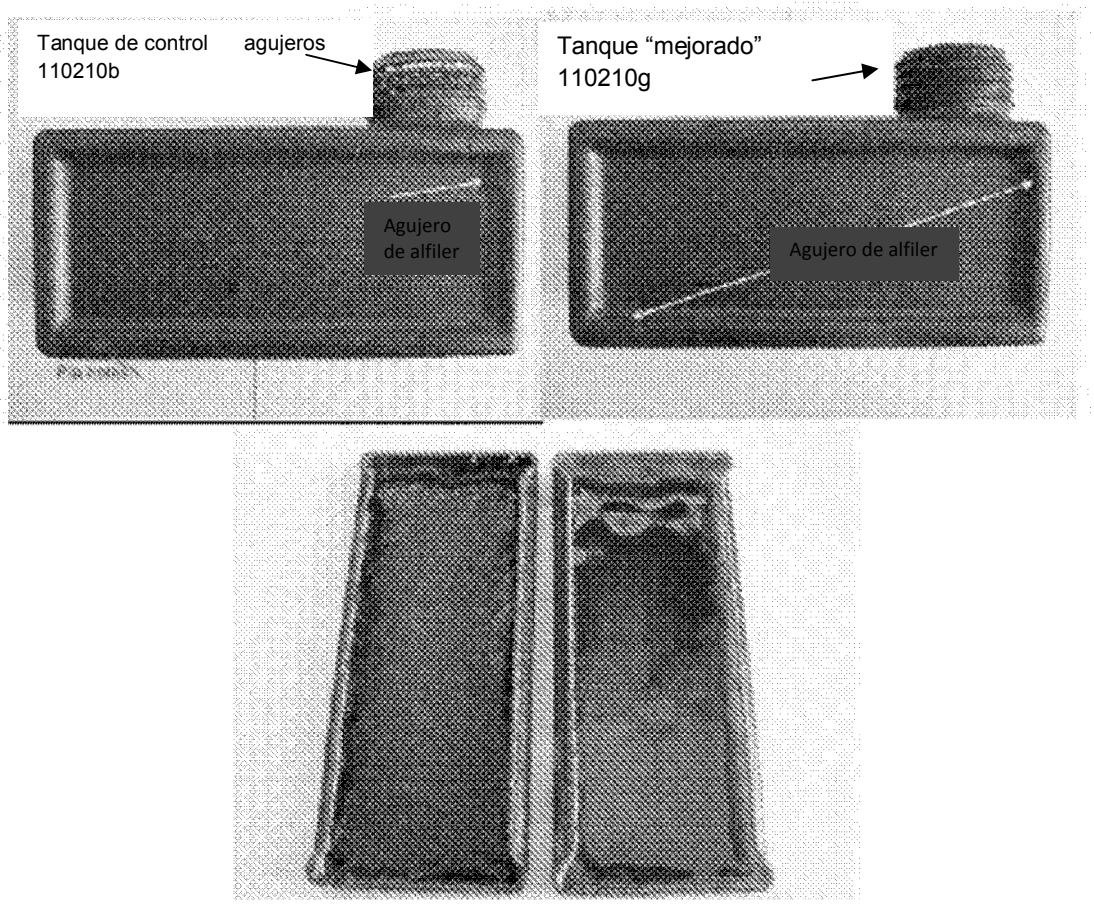
Escamas molidas (250 g/l)

Figura 10



Rotomoldeo optimizado (Muestra Nº 110224cl)

Figura 11



PEKK con potenciador PEKK.sin potenciador

Figura 12

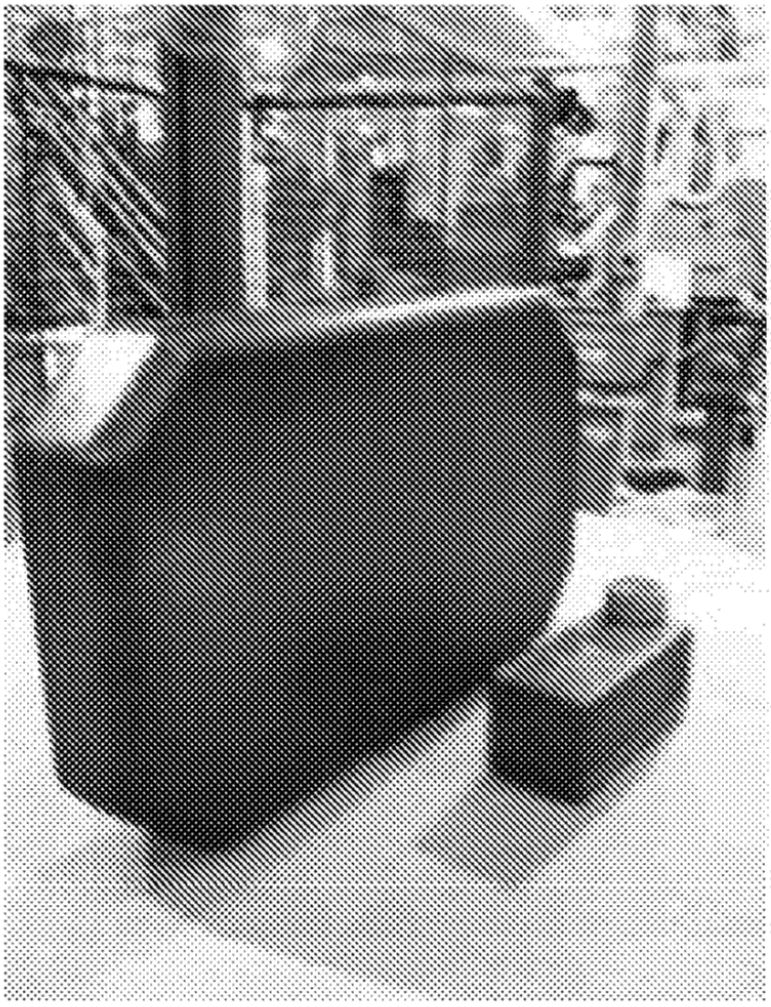


Figura 13