

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 064**

51 Int. Cl.:

B29B 7/00	(2006.01)	B29K 71/00	(2006.01)
B29B 7/10	(2006.01)		
B29B 7/72	(2006.01)		
B29B 7/82	(2006.01)		
B29B 13/10	(2006.01)		
C08G 65/40	(2006.01)		
C08G 65/46	(2006.01)		
B33Y 70/00	(2015.01)		
B29C 64/314	(2007.01)		
B29B 9/12	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2015 PCT/FR2015/052698**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2016 WO16071596**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2015 E 15798494 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 3215331**

54 Título: **Procedimiento de densificación de polvos de poliarilén-éter-cetona (PAEK), utilización de dicho polvo densificado y objeto fabricado a partir de dicho polvo**

30 Prioridad:

03.11.2014 FR 1460543
03.11.2014 US 201462074338 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.11.2019

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

BRULE, BENOÎT;
HUZE, DENIS;
DECRAEMER, NADINE y
PASCAL, JEROME

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 732 064 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

Procedimiento de densificación de polvos de poliarilen-éter-cetona (PAEK), utilización de dicho polvo densificado y objeto fabricado a partir de dicho polvo

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere al campo de los polvos de poliarilen-éter-cetona. Más precisamente, la invención se refiere a un procedimiento de densificación de un polvo o de una mezcla de polvos a base de poliarilen-éter-cetonas, para poderlos utilizar en diferentes aplicaciones tales como, por ejemplo, la sinterización laser, el revestimiento de polvo, el moldeo por transferencia, la realización de materiales compuestos por empolvado o el moldeo por compresión.

Técnica anterior

- 10 Las poliarilen-éter-cetonas (PAEK) y más particularmente las poliéter-cetona-cetonas (PEKK) son materiales de alto rendimiento con propiedades termomecánicas elevadas. En las abreviaciones anteriores, E designa una función éter, y K designa una función cetona. En la parte siguiente del documento, estas abreviaciones se utilizarán en lugar de los nombres utilizados para designar los compuestos a los que se refieren.

- 15 Estos polímeros se utilizan para aplicaciones exigentes en temperatura y/o en tensiones mecánicas, incluso químicas. Estos polímeros se encuentran en campos tan variados como la aeronáutica, las perforaciones *offshore*, y los implantes médicos. Se pueden aplicar mediante moldeo, extrusión, compresión, hilado, o también sinterización laser. Según el procedimiento de preparación, se utilizan bien en forma de granulados o bien en forma de polvos. En el caso de la utilización de polvos, proceden de la trituración del producto resultante de la polimerización. Estos polvos son poco densos y tienen una densidad compactada generalmente comprendida entre 300 kg/m³ y 400 kg/m³.

- 20 En el caso de ciertas aplicaciones, entre ellas las mencionadas anteriormente, puede resultar necesario utilizar polvos de PAEK que posean una densidad elevada, superior a la densidad del polvo obtenido después de trituración del producto procedente de la síntesis. En efecto, un polvo más denso implica una cantidad de aire menor para una misma cantidad de polvo. Por lo tanto, hay menos aire que evacuar durante los procedimientos que utilizan estos polvos y así se facilita considerablemente la obtención de piezas sin porosidad. Por otra parte, el material está en contacto con
25 una cantidad de aire menor, lo que limita el riesgo de termooxidación. Finalmente, para ciertas aplicaciones como la sinterización laser, la densidad del polvo es primordial para asegurar una resistencia mecánica suficiente del lecho de polvo que constituye el recipiente de construcción.

- El documento US 7847057 se refiere al campo de la densificación de polvos de PAEK mediante un procedimiento de
30 tratamiento térmico. El tratamiento consiste en exponer dicho polvo de PAEK a una temperatura de 20°C y preferentemente de 50°C por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero, durante un tiempo superior a 30 minutos y preferentemente durante un tiempo superior a 1 hora. Este procedimiento conduce también a una reducción de la superficie específica del polvo y de esta forma a una reducción de las reacciones secundarias que se pueden producir y en las que es susceptible que dicho polvo esté implicado. Los ensayos descritos se realizan con un polvo de PEEK colocado en un vaso de precipitado o en un recipiente de metal. Según las condiciones experimentales,
35 la ganancia en densidad del polvo puede llegar hasta el 20%. Sin embargo, dicha ganancia no parece suficiente para ciertas aplicaciones.

- El documento FR 1354916 presentado por la Solicitante y todavía no publicado, se refiere a un procedimiento de
40 tratamiento térmico de polvos que comprenden PEKK adaptados para la sinterización laser, así como los polvos, procedentes de este procedimiento, que posean una buena fluidez. El procedimiento consiste principalmente en un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre T+10°C y T-10°C donde T es tal que $T = 3,75 \cdot A + 37,5$; A representa el porcentaje en peso de restos tereftálicos con relación a la suma de los restos tereftálicos e isoftálicos, durante un tiempo superior a 2 minutos. Dicho procedimiento permite obtener un polvo que posee una buena fluidez y tal que la cantidad en peso de polvo que se queda sin sinterizar después de la producción de la pieza mediante sinterización es mínima. Sin embargo, este tratamiento lleva a una disminución de la densidad compactada del polvo,
45 es decir al resultado contrario de lo que se pretende obtener.

- El documento WO 2014/095676 se refiere a un procedimiento de obtención de un polvo de polímeros termoplásticos que presenta ventajas en aplicaciones de tipo revestimiento de polvos, en particular una rugosidad de superficie más
50 pequeña. El procedimiento descrito en este documento comprende 2 etapas. Una primera etapa consiste en realizar la compresión del polvo para realizar una tableta. Una segunda etapa consiste en triturar la tableta obtenida en la primera etapa. Sin embargo, la distribución granulométrica de las partículas es muy heterogénea, cuando se trata de un parámetro que es deseable controlar a lo largo de la cadena de producción de los polvos de polímeros y en el marco de las aplicaciones posteriores. Por ello, para permitir la obtención de un polvo de granulometría homogénea predeterminada, el procedimiento necesita una tercera etapa de selección, que consiste en seleccionar, en el polvo obtenido, partículas de un tamaño predeterminado y quitar las otras partículas. Este procedimiento parece por lo tanto
55 tedioso, largo y costoso.

La solicitud WO 2013/068686 A1 describe un procedimiento de trituración mejorado de las poliarilen-éter-cetonas que permite buenos rendimientos y la obtención de polvos de diámetro medio inferior a 100 µm con una distribución de tamaño estrecha y pocas partículas finas.

5 Además, la Solicitante ha realizado ensayos de compactación y de trituración de un polvo de PEKK y estos ensayos han conducido a una ganancia de densidad del 10%, es decir que el polvo compactado y luego triturado tenía una densidad compactada mayor en 10% al polvo inicial. Esta ganancia no parece suficiente para ciertas aplicaciones.

10 La Solicitante ha buscado por lo tanto una solución para implementar un procedimiento que permita obtener un aumento significativo de la densidad de los polvos de PAEK. En particular, la Solicitante ha buscado una solución para obtener un procedimiento aplicable a todos los polvos de PAEK, se hayan sometido o no a tratamientos térmicos o mecánicos previos.

Problema técnico

15 La invención tiene por lo tanto como objetivo remediar al menos uno de los inconvenientes de la técnica anterior. En particular, la invención tiene como objetivo proponer un procedimiento de tratamiento de polvo que pretende aumentar significativamente la densidad de los polvos de poliarilen-éter-cetona (PAEK), y que permita obtener una ganancia de la densidad compactada mayor en 20% y preferentemente mayor en 40% con relación al polvo antes de tratamiento.

Breve descripción de la invención

20 Con este fin, la invención tiene como objetivo un procedimiento según la reivindicación 1 de densificación de un polvo o de una mezcla de polvos de PAEK, caracterizado por que consiste en mezclar el polvo o la mezcla de polvos, en un mezclador provisto de un agitador rotatorio que comprende al menos una pala, durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 120 minutos, preferentemente comprendido entre 30 y 60 minutos, con una velocidad en el extremo de la pala comprendida entre 30 m/s y 70 m/s, preferentemente comprendida entre 40 m/s y 50 m/s, y por que durante el mezclamiento, la temperatura del polvo aumenta hasta una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea más baja entre las PAEK.

25 El procedimiento de densificación permite obtener un aumento significativo de la densidad del polvo de PAEK, o de una mezcla de polvos PAEK que comprende PEKK, cualquiera que sea el(los) tratamiento(s) anterior(es) al(a los) que se haya sometido dicho polvo, cualquiera que sea su composición isomérica, y cualesquiera que sean las proporciones de PEKK en la mezcla de polvos.

Según otras características opcionales del procedimiento de densificación:

- el polvo no sufre una regulación térmica durante el mezclamiento;
- 30 - el mezclador está regulado térmicamente de forma que la temperatura sea inferior a 40°C durante todo el mezclamiento o parte de él;
- el polvo utilizado es un polvo de poliéter-cetona-cetona (PEKK) que presenta un porcentaje en peso de restos tereftálicos con relación a la suma de los restos tereftálicos e isoftálicos comprendido entre 55 y 85%;
- 35 - el polvo utilizado comprende, además del PEKK, un polvo elegido entre uno al menos de los siguientes polvos: PEK, PEEKEK, PEEK, PEKEKK; representando el polvo de PEKK más de 50% en peso, incluido el límite;
- el polvo de PAEK comprende además al menos una carga;
- el polvo de PAEK comprende además al menos un aditivo.

40 La invención se refiere además a la utilización según la reivindicación 7 de dichos polvos densificados mediante dicho procedimiento para la fabricación de un objeto mediante una tecnología elegida entre las siguientes tecnologías: sinterización laser, revestimiento de polvo, moldeo por compresión, o moldeo por transferencia, así como a dichos objetos fabricados a partir de estos polvos.

45 Otras ventajas y características de la invención aparecerán con la lectura de la siguiente descripción, en referencia a la Figura 1 anexa que representa tres curvas que indican la evolución de la densidad de tres muestras de polvo en función del tiempo de tratamiento termo-mecánico aplicado sobre estas tres muestras.

Descripción de la invención

La densidad se define como la relación entre las masas volúmicas del material considerado y del agua y por lo tanto no presenta unidad. Sin embargo, para homogeneizar con lo que se lee a menudo en la bibliografía, se podría asimilar la densidad a la masa volúmica y expresarla en kg/m³.

La densidad compactada corresponde a la relación entre la masa de una muestra de polvo y el volumen de esta muestra, habiendo sido compactada dicha muestra de polvo antes de medir el volumen. En el caso de la densidad no compactada, la muestra de polvo no es compactada antes de medir su volumen.

5 Las PAEK utilizadas en el procedimiento objeto de la invención comprenden principalmente las PEKK, en particular uno de sus isómeros o una mezcla de sus isómeros. No se puede excluir, sin embargo, en un marco más general, al conjunto de las poliarilén-éter-cetonas, principalmente las que responden a los nombres genéricos de PEK, PEEK, PEEKEK, PEKEKK, donde E designa una función éter y K designa una función cetona, en particular cuando su utilización se hace de forma combinada con la de la PEKK en proporciones en peso en las que la PEKK representa más del 50% en proporción en peso y preferentemente más del 80% en proporción en peso, incluidos los límites.

10 Preferentemente, las poliarilén-éter-cetonas son poliéter-cetona-cetonas que comprenden una mezcla de restos tereftálicos e isoftálicos de tal forma que el porcentaje en peso de restos tereftálicos con relación a la suma de los restos tereftálicos e isoftálicos esté comprendido entre 55% y 85% y preferentemente entre 55% y 70%, idealmente 60%. Por resto tereftálico e isoftálico se entiende la fórmula de los ácidos tereftálico e isoftálico respectivamente.

15 Los polvos de PAEK, o mezclas de polvos, utilizados en el procedimiento objeto de la invención se pueden obtener, por ejemplo, mediante trituración o mediante precipitación. Por ejemplo, se pueden obtener según el procedimiento de trituración descrito principalmente en la solicitud FR 1160258. Si es necesario, pueden comprender uno o varios aditivos o contener diferentes compuestos tales como cargas, principalmente cargas minerales tales como el negro de carbono, nanotubos, de carbono o no, fibras trituradas o no, agentes estabilizantes (luz, en particular UV, y calor), agentes que facilitan la fluidez tales como la sílice, o también blanqueantes ópticos, colorantes, pigmentos, o una combinación de estas cargas y/o aditivos.

20 Después de haber sido sometido al procedimiento termo-mecánico de la invención, el polvo de PAEK presenta una ganancia de densidad compactada superior en 20% y preferentemente superior en 40% con relación al polvo antes de tratamiento.

25 El procedimiento de tratamiento de dichos polvos y que permite obtener los polvos cuya densidad compactada es significativamente superior, consiste en mezclar el polvo de PAEK o la mezcla de polvos, principalmente de PEKK, en un mezclador rápido comercial, tal como los mezcladores rápidos comercializados por las sociedades Henschel, Diosna, Eirich, Lödige o Kahl, por ejemplo. Dicho mezclador rápido está equipado con un eje de rotación que comprende al menos una pala. El polvo se mezcla durante un tiempo comprendido entre 30 y 120 minutos, preferentemente comprendido entre 30 y 60 minutos, límites incluidos, con una velocidad en el extremo de la pala del mezclador comprendida entre 30 m/s y 70 m/s, preferentemente comprendida entre 40 y 50 m/s. El mezclamiento del polvo se puede realizar con o sin regulación térmica del mezclador. Dicha regulación térmica se puede realizar durante toda la etapa del mezclamiento o una parte de ella. En general, supone un enfriamiento del mezclador de tal forma que la temperatura durante el mezclamiento permanece inferior a 40°C. Dicha regulación térmica del mezclador permite obtener una densidad mejorada, con una ganancia de densidad compactada, comprendida entre 20 y 30% con relación al polvo inicial.

35 Sin regulación térmica, la temperatura del polvo aumenta durante la etapa de mezclamiento debido a la fricción entre el polvo y el mezclador. El tratamiento mecánico impuesto al polvo permite por lo tanto elevar su temperatura a una temperatura comprendida generalmente entre 80 y 100°C. Dicha temperatura es inferior a la temperatura de transición vítrea del PEKK utilizado, e inferior a la temperatura de transición vítrea más baja entre las poliarilén-éter-cetona utilizadas, en el caso de una mezcla de polímeros. En efecto, la temperatura de transición vítrea de las poliarilén-éter-cetona generalmente está comprendida entre 130°C y 190°C. Esta temperatura de calentamiento también está muy por debajo del tratamiento térmico descrito en el documento US 78447057 en el que la temperatura es al menos 20°C superior a la temperatura de transición vítrea. La sinergia entre el tratamiento mecánico y el calentamiento térmico del polvo permite obtener una densificación significativamente incrementada del polvo, con una ganancia superior en 50% de densidad compactada con relación al polvo inicial.

40 El polvo obtenido posee una densidad significativamente superior al polvo de partida. La ganancia de densidad obtenida es diferente según que el mezclador esté regulado en temperatura o no, y generalmente está comprendida entre 20% y 60%. Generalmente, la ganancia de densidad obtenida con el enfriamiento del mezclador es igual o superior en 20% mientras que sin enfriamiento del mezclador es igual o superior en 50%.

50 Por lo tanto, el procedimiento según la invención permite obtener en particular polvos de PAEK que poseen una densidad significativamente superior a los polvos iniciales. Una ventaja de este procedimiento de densificación es que no comprende más que una sola etapa, y permite un tratamiento rápido de los polvos. El procedimiento también es fácil de realizar y es aplicable a todos los polvos de PAEK, hayan sido sometidos o no a tratamientos térmicos o mecánicos previos. Las tensiones termo-mecánicas aplicadas permiten obtener así polvos de densidad muy elevada con relación a los polvos iniciales. Una gran ganancia de densidad generalmente presenta las siguientes ventajas: para una misma cantidad de polvo, la cantidad de aire que hay que eliminar es menor de forma que se facilita la obtención de objetos sin porosidad. Debido a esta cantidad de aire más pequeña, el riesgo de termooxidación también está limitada. Además, un polvo de densidad significativamente mejorada contribuye a mejorar la resistencia del lecho de polvo en la sinterización laser. Finalmente, el transporte y la manipulación del polvo se ven facilitados.

Los siguientes ejemplos ilustran de forma no limitativa el alcance de la invención:

Ejemplo 1: Medida de la densidad

La densidad compactada y no compactada se mide según la norma ISO 1068-1975 (F) de la siguiente manera:

- 5 - introducir un volumen de polvo en una probeta de precisión de vidrio de 250 ml graduada;
- nivelar si es necesario la superficie libre del polvo sin compactarlo y anotar el volumen V0;
- pesar la probeta con el polvo con una balanza de precisión de 0,1 g cuya tara se ha realizado anteriormente;
- colocar la probeta sobre la bandeja del aparato de compactación de tipo STAV 2003;
- someter a 1250 acciones de compactación, anotar el volumen V1;
- 10 - someter a 1250 acciones de compactación, anotar el volumen V2;
- repetir la operación de compactación hasta obtener dos volúmenes Vi equivalentes.

Anotar la Vf correspondiente a los volúmenes Vi idénticos.

La densidad no compactada es la masa de polvo introducida dividida por V0. La densidad compactada es la masa de polvo introducida dividida por Vf. Las densidades compactadas y no compactadas se expresan ambas en kg/m³.

Ejemplo 2: Densificación de un polvo de PEKK mediante el procedimiento objeto de la invención:

15 Un polvo de PEKK comercializado con la referencia KEPSTAN® 6002 por la sociedad Arkema, que contiene 60% de restos tereftálicos con relación a la suma de los restos tereftálicos e isoftálicos, cuyo tamaño de partícula presenta un dv50 de 50 µm más o menos 5 µm, y cuya densidad compactada es de 320 kg/m³, se somete a diferentes tratamientos termo-mecánicos en un mezclador rápido de tipo Henschel cuya velocidad en el extremo de la pala es del orden de 43 m/s.

20 El Dv50, o diámetro volumétrico mediano, corresponde al valor del tamaño de partícula que divide la población de partículas examinada exactamente en dos. El diámetro Dv50 se mide según la norma ISO9276- partes 1 a 6. En la presente descripción, se utiliza un granulómetro Malvern Mastersizer 2000, y la medida se hace por vía líquida por difracción laser sobre polvo.

25 Se comparan tres muestras de polvo con el polvo inicial. La curva de densidad, en función del tratamiento termo-mecánico y del tiempo, obtenida para estas tres muestras se representa en la Figura 1 y los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla I.

Tabla I

	Duración del tratamiento (min)	Densidad compactada (en kg/m ³)	Ganancia de densidad
Polvo inicial		320	
E1: Henschel, sin enfriamiento	45	500	56%
E2: Henschel, con enfriamiento	60	390	22%
E3: E2 en Henschel, sin enfriamiento	30	480	50%

30 Una primera muestra de polvo, con la referencia E1, cuya curva está representada con un trazo negro continuo en la Figura 1, se ha mezclado en el mezclador rápido sin regulación térmica, es decir sin enfriamiento. La ganancia de densidad compactada es de 56% con relación al polvo inicial al cabo de 45 minutos.

35 Una segunda muestra de polvo, con la referencia E2, cuya curva está representada con trazos discontinuos en la Figura 1, se ha mezclado en el mezclador rápido con regulación térmica, es decir con un enfriamiento a una temperatura ambiente del orden de 25°C. En este caso, la ganancia de densidad compactada es del 22% con relación al polvo inicial al cabo de 60 minutos y aumenta todavía en función del tiempo de mezcla para alcanzar 28% al cabo de 120 minutos de mezcla.

40 Una tercera muestra de polvo, con la referencia E3, cuya curva está representada con un trazo continuo gris en la Figura 1, correspondiente al polvo de la muestra E2 obtenido después de tratamiento mecánico regulado térmicamente, se ha mezclado en un mezclador rápido sin regulación térmica. La ganancia de densidad compactada es del 50% con relación al polvo inicial al cabo de 30 minutos, y del 23% con relación al polvo de la segunda muestra E2 mezclada con regulación térmica.

Estos ejemplos demuestran que la densificación está muy influida no solamente por las exigencias mecánicas del polvo sino también por la temperatura incluso si ésta es modesta en relación con los tratamientos térmicos realizados el momento ahora sobre los polvos.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de densificación de un polvo o de una mezcla de polvos de poliarilén-éter-cetona (PAEK), caracterizado por que consiste en mezclar el polvo o la mezcla de polvos, en un mezclador provisto de un agitador rotatorio que comprende al menos una pala, durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 120 minutos, preferentemente comprendido entre 30 y 60 minutos, con una velocidad en el extremo de la pala comprendida entre 30 m/s y 70 m/s, preferentemente comprendida entre 40 y 50 m/s; y por que durante el mezclamiento, la temperatura del polvo aumenta hasta una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea más baja entre las PAEK.
- 5 2.- Procedimiento de densificación según la reivindicación 1, caracterizado por que el mezclador está regulado térmicamente de forma que la temperatura sea inferior a 40°C durante todo o parte del mezclamiento.
- 10 3.- Procedimiento de densificación según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo utilizado es un polvo de poliéter-cetona-cetona (PEKK) que presenta un porcentaje en peso de restos tereftálicos con relación a la suma de los restos tereftálicos e isoftálicos comprendido entre 55 y 85%.
- 15 4.- Procedimiento de densificación según la reivindicación 3, caracterizado por que el polvo utilizado comprende, además de la PEKK, un polvo elegido entre uno al menos de los siguientes polvos: PEK, PEEKEK, PEEK, PEKEKK; representando el polvo de PEKK más del 50% en peso, límites incluidos.
- 5.- Procedimiento de densificación según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo de PAEK comprende además al menos una carga.
- 6.- Procedimiento de densificación según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo de PAEK comprende además al menos un aditivo.
- 20 7.- Utilización de un polvo densificado según el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, para la fabricación de un objeto mediante una tecnología elegida entre una de las siguientes tecnologías: la sinterización laser, el revestimiento de polvo, el moldeo por compresión o el moldeo por transferencia.
- 25 8.- Objeto fabricado mediante una tecnología elegida entre una de las tecnologías siguientes: la sinterización laser, el revestimiento de polvo, el moldeo por compresión o el moldeo por transferencia, a partir de un polvo densificado según el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6.

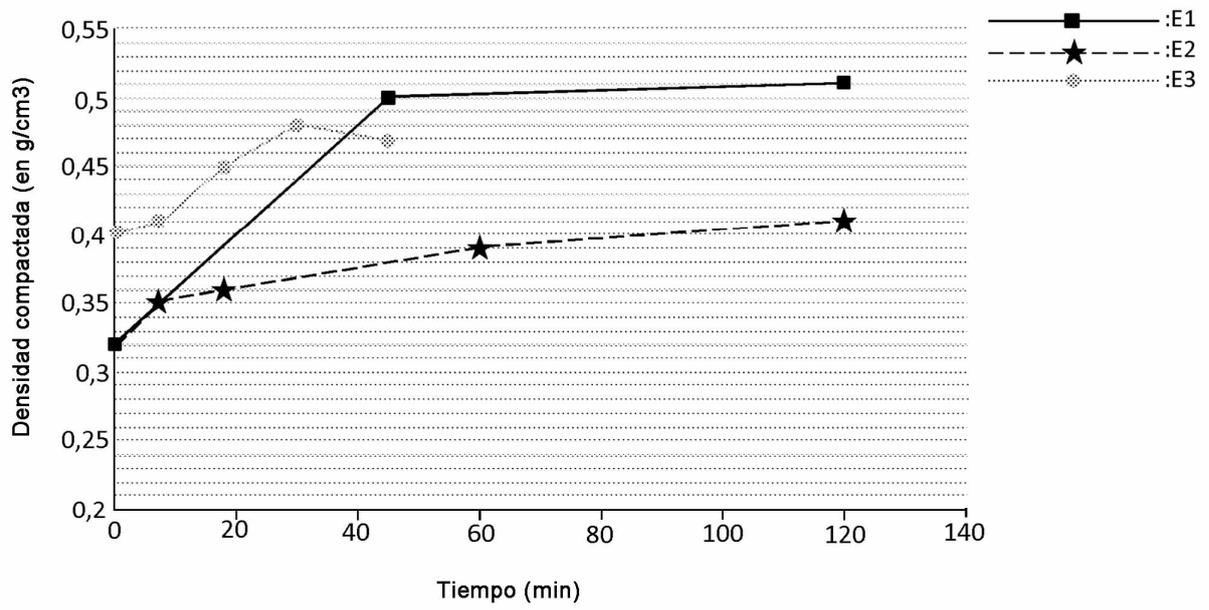


FIG. 1