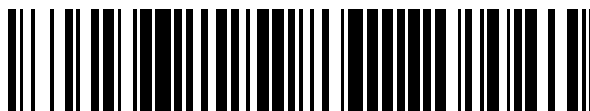


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 037**

51 Int. Cl.:

B29B 13/10 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2012** **PCT/FR2012/052557**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2013** **WO13068686**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2012** **E 12794442 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019** **EP 2776224**

54 Título: **Procedimiento de trituración de poli(aril éter cetonas)**

30 Prioridad:

10.11.2011 FR 1160258

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

12.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MATHIEU, CYRILLE y
HURAUX, KARINE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 748 037 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 trituración de poli(aril éter cetonas)

La presente invención se refiere a un procedimiento de trituración mejorado de poli(arilen éter cetonas), permitiendo muy buenos rendimientos y la obtención de polvos de poli(arilen éter cetonas) de diámetro medio inferior a 100 μm , que presentan una distribución de tamaño estrecho.

Las poli(arilen éter cetonas) son materiales muy eficaces, especialmente en términos de resistencia térmica, y se desea su aplicación en revestimientos de piezas técnicas en muchas aplicaciones. Los procedimientos de revestimiento con este tipo de polímero utilizan generalmente el polímero en forma de polvo.

Por otra parte, las técnicas de fabricación de piezas de tipo de sinterización por láser utilizan igualmente polvos.

Se buscan por lo tanto procedimientos que permitan la obtención de polvos, especialmente en condiciones económicamente viables.

Los procedimientos de trituración de los polímeros son muy numerosos. Se puede citar particularmente los materiales utilizados, tales como molinos de bolas, los trituradores de impacto que utilizan diferentes tipos de impactador (martillos, agujas, discos), molinos de chorro de aire, y las condiciones de funcionamiento, típicamente criogénico o atmosférico. Estos procedimientos conducen a rendimientos variables y a tamaños de partículas que necesitan a veces una selección, por ejemplo por tamizado, del polvo obtenido, incluso si un selector está integrado a menudo en el triturador, que permite únicamente el paso de las partículas suficientemente trituradas.

Además, estos procedimientos conducen a polvos que contienen una gran cantidad de partículas finas perjudiciales para ciertas aplicaciones, tales como la sinterización por láser.

Técnica anterior

La trituración de los polvos de poli(arilen éter cetonas) se ha descrito ampliamente en la bibliografía.

El documento de patente US 5247052 describe un procedimiento de trituración de poli(arilen éter cetonas) con chorro de aire opuesto a lecho fluidificado.

Este procedimiento se lleva a cabo a temperaturas muy frías, y necesita por lo tanto el aporte de frigorías, lo que presenta un coste no despreciable.

El documento de patente US 20050207931 describe varios procedimientos de obtención de polvo, entre ellos la trituración. Aquí todavía, la trituración se lleva a cabo a baja temperatura.

El documento de patente US 20090280263 describe un procedimiento de obtención de polvo de poli(arilen éter cetonas) por trituración, que utiliza poli(arilen éter cetonas) que presentan una superficie específica aparente medida por BET superior a 1 m^2/g .

En este procedimiento, el enfriamiento de las poli(arilen éter cetonas) que han de triturarse se prefiere igualmente. En los ejemplos, el enfriamiento se lleva a cabo con la ayuda de nitrógeno líquido, es decir, condiciones que penalizan los costes de fabricación. Además, en esta invención, se necesita tamizar el polvo después de la trituración, lo que no es el caso en la presente invención.

Además, estos procedimientos conducen a cantidades de partículas importantes, lo que causa problemas, especialmente en las aplicaciones de sinterización por láser.

El solicitante ha constatado, contra toda expectativa, que los procedimientos de trituración de poli(arilen éter cetonas) podían llevarse a temperatura ambiente, típicamente superior a 0°C con rendimientos cercanos a 100%, para obtener polvos que presentan una distribución de tamaño de partículas (diámetros de volumen) de $d_{10} > 15 \mu\text{m}$, $50 < d_{50} < 70 \mu\text{m}$, $120 < d_{90} < 180 \mu\text{m}$, sin tamizado adicional. Un $d_{10} > 15 \mu\text{m}$ se considera como necesario en el plano de las partículas finas en aplicaciones tales como la sinterización por láser.

Compendio de la invención

La presente invención es conforme al conjunto de las reivindicaciones.

La presente invención se refiere a un procedimiento de trituración de poli(arilen éter cetonas) en forma de escamas o de polvo grueso, que presentan una porosidad superior a 2 m^2/g , determinada con un Coulter SA3100 de la empresa Beckman Coulter, medida por adsorción de nitrógeno a 105°C conforme al método BET, y una masa volúmica aparente inferior a 0,4 kg/l , determinada con un volúmetro de compactación STAV 2003 equipado con una probeta de 250 ml después de 2500 impulsos; dicho procedimiento se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperaturas entre 0°C y 50°C, para obtener polvos que presentan una distribución de tamaño de partículas (diámetros de volumen) de $d_{10} > 15 \mu\text{m}$, $50 < d_{50} < 70 \mu\text{m}$, $120 < d_{90} < 180 \mu\text{m}$.

Descripción detallada

Las poli(arilen éter cetonas), también denominadas PAEK (PolyArylEtherKetone en inglés) utilizadas en la invención contienen las unidades de las fórmulas siguientes:



5 en las que:

Ar y Ar₁ designan cada una un radical aromático divalente;

Ar y Ar₁ pueden elegirse, preferiblemente, entre 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, 1,4-naftileno, 1,5-naftileno y 2,6-naftileno;

X designa un grupo electroatractor; puede elegirse, preferiblemente, entre el grupo carbonilo y el grupo sulfonilo,

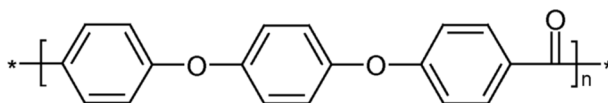
10 Y designa un grupo elegido entre un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo de alquileo, tal como -CH₂- e isopropilideno.

En estas unidades, al menos 50%, preferiblemente al menos 70% y más particularmente, al menos 80% de los grupos X son un grupo carbonilo, y al menos 50%, preferiblemente al menos 70% y más particularmente al menos 80% de los grupos Y representan un átomo de oxígeno.

15 Conforme a un procedimiento de realización preferido, 100% de los grupos X designan un grupo carbonilo y 100% de los grupos Y representan un átomo de oxígeno.

Más preferiblemente, la poli(arilen éter cetona) (PAEK) puede elegirse entre:

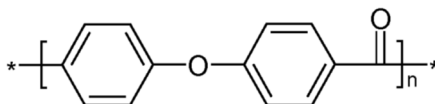
- una poli(éter éter cetona) denominada igualmente PEEK, que comprende unidades de fórmula I:



20

Fórmula I

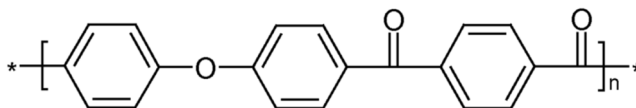
- una poli(éter cetona) denominada igualmente PEK, que comprende unidades de fórmula II:



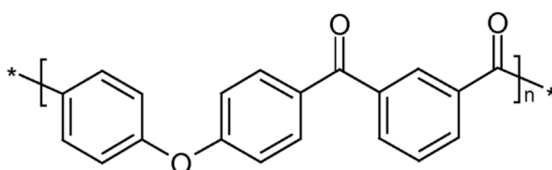
Fórmula II

25

- una poli(éter cetona cetona) denominada igualmente PEKK, que comprende unidades de fórmula IIIA, de fórmula IIIB y su mezcla:

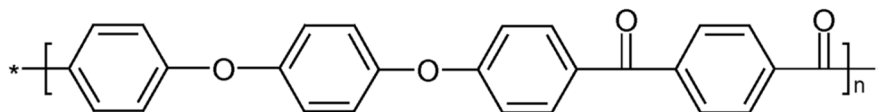


Fórmula IIIA



Fórmula IIIB

- y una poli(éter éter cetona cetona) denominada igualmente PEEKK, que comprende unidades de fórmula IV:



Fórmula IV

pero son igualmente posibles otras configuraciones del grupo carbonilo y del átomo de oxígeno.

- 5 La poli(arilen éter cetona) utilizable conforme a la invención puede ser cristalina, semicristalina o amorfa.

Preferiblemente, las poli(arilen éter cetonas) utilizadas son poli(éter cetona cetona) denominada igualmente PEKK, que comprende unidades de fórmula IIIA, de fórmula IIIB y sus mezclas.

- 10 Las poli(arilen éter cetonas) utilizadas en el procedimiento de la invención pueden presentarse en forma de granulados porosos o no, de escamas de tamaño medio comprendido entre 0,5 y 5 mm, porosas o no, de polvos gruesos, porosos o no.

- 15 Las poli(arilen éter cetonas) utilizadas en el procedimiento se presentan en forma de escamas o polvos gruesos, y presentan una porosidad superior a 2 m²/g, determinada con un Coulter SA3100 de la empresa Beckman Coulter (medida por adsorción de nitrógeno a 105°C conforme al método BET) y una masa volúmica aparente inferior a 0,4 kg/l, y preferiblemente inferior a 0,25 kg/l (masa volúmica de las escamas compactadas determinada con un volúmetro de compactación STAV 2003 equipado con una probeta de 250 ml después de 2500 impulsos).

Los trituradores utilizados en el procedimiento de la invención pueden ser de todos los tipos, pero preferiblemente son trituradores de impacto, cuyos impactadores pueden ser martillos, agujas, discos. Conforme a una segunda forma de la invención, los trituradores utilizados son del tipo de chorro de aire.

- 20 Con la intención de optimizar el procedimiento de trituración, puede utilizarse una combinación de diferentes tipos de trituradores, por ejemplo, se tritura en primer lugar con un triturador de impacto, y después el producto se lleva a un molino de chorro de aire.

En todos los casos, la temperatura de trituración se sitúa 0°C y 50°C, y preferiblemente entre 10 y 30°C.

- 25 Con el procedimiento de la invención, es posible obtener directamente, sin selección posterior del polvo que sale del triturador, polvos que presentan una distribución de tamaño de partículas adaptada a una puesta en práctica mediante sinterización por láser o al revestimiento de artículos (d₁₀ > 15 µm, 50 < d₅₀ < 80 µm, 120 < d₉₀ < 180 µm), con un rendimiento que se aproxima al 100%.

Los polvos obtenidos se utilizan ventajosamente en los procedimientos de revestimientos de artículos o también los procedimientos de sinterización por láser.

- 30 Se puede añadir aditivos a los polvos con cargas tales como la alúmina Al₂O₃ o la sílice tal como Aerosil, para facilitar el flujo.

Ejemplo 1:

- 35 Un polímero en forma de escamas de PEKK (OXPEKK SP), de viscosidad de 0,95 dl/g (viscosidad en disolución a 25°C en ácido sulfúrico de 96% conforme a la norma ISO 307) es micronizado en un triturador de clasificación de impacto Neumann ICM 7.6, a una temperatura de 25°C, la velocidad del triturador es de 12000 rpm, la velocidad del selector de 4500 rpm. Dos trituraciones sucesivas permiten obtener la granulometría siguiente, determinada con un granulómetro Insitac T de Malvern equipado de una distancia focal de 300 mm (medida mediante difracción láser sobre polvo seco, diámetros expresados en volumen D_v):

D_{v10} = 27 µm, D_{v50} = 76 µm, D_{v90} = 180 µm.

El rendimiento es de 99%.

- 40 Ejemplo 2:

Un polímero en forma de escamas de PEKK (OXPEKK SP), de viscosidad de 0,85 dl/g (viscosidad en disolución a 25°C en ácido sulfúrico de 96% conforme a la norma ISO 307) es micronizado en un triturador de clasificación de impacto Neumann ICM 7.6, a una temperatura de 25°C, la velocidad del triturador es de 12000 rpm, la velocidad del selector de 4500 rpm. Dos trituraciones sucesivas permiten obtener la granulometría siguiente, determinada con un

granulómetro Insittec T de Malvern equipado de una distancia focal de 300 mm (medida mediante difracción láser sobre polvo seco, diámetros expresados en volumen Dv):

Dv10 = 29 µm, Dv50 = 81 µm, Dv90 = 184 µm.

El rendimiento es de 98%.

5 Ejemplo 3 (comparativo)

Un polímero en forma de escamas de PEKK (OXPEKK SP), de viscosidad de 0,87 dl/g (viscosidad en disolución a 25°C en ácido sulfúrico de 96% conforme a la norma ISO 307) es micronizado en un triturador de martillos Mikropull 2DH equipado con una rejilla de agujeros redondos de 500 µm a una temperatura de – 40°C. La trituración permite obtener la granulometría siguiente determinada con un granulómetro Insittec T de Malvern equipado de una distancia focal de 300 mm (medida mediante difracción láser sobre polvo seco, diámetros expresados en volumen Dv):

Dv10 = 64 µm, Dv50 = 155 µm, Dv90 = 322 µm.

Un tamizado de 145 µm sobre un tamiz Finex 22 de la marca Russel, permite obtener la granulometría siguiente: Dv10 = 47 µm, Dv50 = 95 µm, Dv90 = 148 µm con un rendimiento de 48%.

Se constata que a baja temperatura, el rendimiento es muy inferior al obtenido triturando las escamas a 25°C.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de trituración de poli(arilen éter cetonas) en forma de escamas o de polvos gruesos, que presentan una porosidad superior a 2 m²/g, determinada con un Coulter SA3100 de la empresa Beckman Coulter, medida por adsorción de nitrógeno a 105°C conforme al método BET, y una masa volúmica aparente inferior a 0,4 kg/l, determinada con un volúmetro de compactación STAV 2003 equipado con una probeta de 250 ml después de 2500 impulsos;

dicho procedimiento se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperaturas que se sitúa entre 0°C y 50°C, preferiblemente se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperaturas que se sitúa entre 10°C y 30°C, para obtener polvos que presentan una distribución de tamaño de partículas (diámetros de volumen) de d₁₀ > 15 μm, 50 < d₅₀ < 70 μm, 120 < d₉₀ < 180 μm.
10
2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que la poli(arilen éter cetona) es una poli(éter cetona cetona).
3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que se utiliza un triturador de impacto.
4. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que se utiliza un molino de chorro de aire.
- 15 5. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que se utiliza una combinación de trituradores de impacto y de chorro de aire.
6. Utilización de los polvos obtenidos conforme al procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 5 para el revestimiento de artículos.
- 20 7. Utilización de los polvos obtenidos conforme al procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 5 para la fabricación de piezas para sinterización por láser.
8. Polvo obtenido conforme al procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 5.