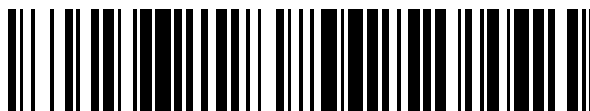


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 824**

51 Int. Cl.:

C09D 171/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

C08L 27/18 (2006.01)

C08K 3/013 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2016** **E 16206488 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019** **EP 3339386**

54 Título: **Uso de un material polimérico a base de polietercetonacetonas para reducir el desgaste**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BRULE, BENOIT y
VANDRICH, HOLGER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 773 824 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

Uso de un material polimérico a base de polietercetonacetona para reducir el desgaste

Campo técnico

5 La presente solicitud se refiere a artículos de desgaste y fricción que comprenden un material polimérico a base de polímeros de polietercetonacetona (PEKK, en inglés).

Se refiere además al uso de un material polimérico que comprende polietercetonacetona para reducir el desgaste a temperatura elevada.

Técnica anterior

10 El desgaste es la causa principal del fallo y la vida útil limitada de las piezas fabricadas que se ponen en contacto con otra superficie mientras están en movimiento.

El desgaste se relaciona con interacciones entre superficies y específicamente con la eliminación o la deformación del material en una superficie como resultado de la acción mecánica de la superficie opuesta.

15 Las consecuencias del desgaste pueden llegar a ser perceptibles de diferentes formas, por ejemplo, como una pérdida de masa, de estabilidad dimensional, de la forma, o como un cambio en la estructura. El desgaste altera las dimensiones de las partes, aumenta la holgura y afecta a las propiedades de la superficie. Generalmente, el desgaste de los polímeros aumenta con la temperatura a medida que se ablanda el material.

20 El desgaste puede conducir a la realización de degradación de los componentes o daño a los mismos, y es responsable de gran parte del envejecimiento de las piezas fabricadas. En muchas aplicaciones industriales, los componentes llegan a gastarse y deben reemplazarse. Estos reemplazos pueden ser costosos debido a componentes caros, trabajo y parada del equipo durante el reemplazo.

25 La fricción es una de las principales causas del desgaste. La fricción es la fuerza que resiste al movimiento relativo de superficies sólidas, capas de fluido y elementos materiales que se deslizan uno contra otro. Cuando las superficies en contacto se mueven unas respecto a otras, la fricción entre las dos superficies convierte la energía cinética en energía térmica. La fricción entre las superficies puede surgir de una combinación de adhesión intersuperficie, rugosidad superficial, deformación de la superficie y contaminación de la superficie.

Hay una gran variedad de materiales que pueden usarse para reducir el desgaste. Dichos materiales pueden comprender polímeros. Por ejemplo, pueden usarse fluoropolímeros para reducir el coeficiente de fricción. Pueden usarse rellenos para aumentar el módulo y, de ese modo, reducir el desgaste.

30 Las poliariletercetonas son polímeros que presentan una temperatura de fusión alta, sobre todo por encima de 300 °C, una resistencia térmica excepcional y propiedades mecánicas excelentes. Los polímeros de alta realización como las polietercetonacetona se usan cada vez más en diferentes aplicaciones para reemplazar a metales, especialmente para reducir peso.

Vixtrex comercializa un grado de polímero de polieteretercetona (PEEK) reforzada con fibra de carbono y que contiene además grafito y fluoropolímeros (Vixtrex 450 FC 30).

35 Si bien se han estudiado las poliariletercetonas en cuanto al desgaste y la fricción, la literatura se ha centrado, en particular, en algunos polímeros de la familia, especialmente la polieteretercetona (PEEK).

Por ejemplo, en la Solicitud de Patente Internacional WO 02/10320 A (TRI-MACK) se describe el uso de polímeros y más específicamente de polieteretercetona (PEEK) con fibras de refuerzo lubricadas para la fabricación de artículos con características tribológicas mejoradas.

40 En la Patente de Estados Unidos 4,965,310 B (AMOCO CORPORATION) se propone mejorar la resistencia al desgaste de las poliariletercetonas (PAEK) mezclándolas con poliimidas.

En la Solicitud de Patente Internacional WO 2015/059216 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS) se describen artículos con baja fricción y desgaste que comprenden una mezcla de poliariletercetonas (PAEK) y polieterimidias (PEI) y rellenos fibrosos y no fibrosos de refuerzo.

45 En la Solicitud de Patente Internacional WO 2007/132153 A (VICTREX) se proponen recubrimientos de poco desgaste en donde se mezcla una PAEK, especialmente una polieteretercetona (PEEK), con un polímero fluorado.

Sin embargo, aún hay la necesidad de materiales que presenten características de desgaste mejoradas a temperatura elevada y, de ese modo, permitan artículos fabricados con una vida útil prolongada o que puedan usarse en rangos de temperatura mayores.

Sumario de la invención

Ahora se ha encontrado inesperadamente que el comportamiento de desgaste de los diferentes polímeros de poliariletercetona (PAEK) difieren sustancialmente, y especialmente que la polietercetona (PEKK) presenta propiedades de desgaste particularmente ventajosas, tanto en términos de valor absoluto como de estabilidad con la temperatura.

En particular, se ha observado que la tasa de desgaste específica de la polietercetona (PEKK) aumenta en alguna extensión con la temperatura incluyendo cuando se encuentra cerca de la transición vítrea y más allá, si bien una poliariletercetona similar como la polieteretercetona (PEEK) presenta variaciones grandes e inesperadas. Paralelamente, la tasa de desgaste de la PEKK en el rango de temperatura entre 85 °C y 175 °C es menor que la de la PEEK.

Las propiedades de desgaste observadas parecen ser bastante independientes de las propiedades de fricción.

Incluso cuando se formulan con rellenos, se mantiene la diferencia en el comportamiento de desgaste entre los diferentes polímeros de PAEK. De acuerdo con esto, las formulaciones de PEKK muestran una clara ventaja en términos de desgaste con respecto a formulaciones equivalentes de PEEK.

Es esencial para los artículos de desgaste y fricción que el desgaste sea tan bajo como sea posible y permanezca así incluso cuando aumente la temperatura. Por supuesto, la temperatura puede elevarse no solo en el entorno durante el uso del artículo - el calor también es producido por la fricción. De acuerdo con esto, incluso cuando se use a temperatura ambiente, la temperatura del artículo puede subir localmente con el aumento de la carga y/o la velocidad.

De acuerdo con esto, se describe un artículo de desgaste y fricción que comprende al menos en una de sus superficies un material polimérico que comprende del 20 % al 100 %, en peso, de al menos una polietercetona (PEKK); del 0 % al 80 %, en peso, de uno o más rellenos y del 0 % al 20 %, en peso, de uno o más aditivos.

Los artículos de desgaste y fricción preferidos son piezas fabricadas que con el uso están en contacto con otras superficies mientras están en movimiento. Se prefiere particularmente artículos que puedan seleccionarse del grupo que consiste en: cojinetes, casquillos, asientos de válvulas, engranajes, émbolos, anillos del émbolo, guías de válvula, álabes de compresor, juntas y componentes de motores.

Se prefiere particularmente una polietercetona con una proporción de isómeros T : I de 50 : 50 a 100 : 0 y en particular de 55 : 45 a 100 : 0 y especialmente de 55 : 45 a 85 : 15.

Dependiendo de los requerimientos de la aplicación, puede ser útil que el material polimérico comprenda uno o más rellenos.

Los rellenos pueden ser, en particular, rellenos minerales, como óxidos metálicos o rellenos a base de carbono y/o rellenos poliméricos. Los rellenos minerales preferidos incluyen grafito, negro de carbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono, perlas, escamas y fibras de vidrio, óxidos metálicos como sílice, dióxido de titanio, óxidos de aluminio u otros materiales inorgánicos como talco, carbonato de calcio, así como mezclas de los mismos. Los rellenos poliméricos preferidos incluyen politetrafluoroetileno (PTFE), etileno fluorado (ETFE), perfluoroalcoialcanos (PFA), etileno propileno fluorado (FEP), aramidas, especialmente fibras de aramida, siloxanos y mezclas de los mismos.

Los rellenos apropiados pueden tener además diferente morfología. En particular, pueden ser en particular fibrosos o no fibrosos.

La invención se refiere al uso de un material polimérico que comprende: del 20 % al 100 %, en peso, de al menos una polietercetona (PEKK); del 0% al 80 %, en peso, de uno o más rellenos y del 0% al 20 %, en peso, de uno o más aditivos para reducir el desgaste a temperaturas entre 130 °C y 180 °C.

Según una realización preferida de la invención, la tasa de desgaste específica de la matriz de PEKK cuando se mide según ASTM G137 usando la configuración de bloque en anillo (carga: 5 MPa; velocidad de deslizamiento (unidireccional, seco): 1 m/s; contracuerpo: 100Cr6) no excede de $30 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm a temperaturas de hasta 10 °C por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g), preferiblemente menor que $25 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm y en particular menor que $20 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm. Por el contrario, la tasa de desgaste específica de la PEEK excede de $30 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm ya a una temperatura de 130 °C, es decir, 20 °C por debajo de la temperatura de transición vítrea. Además, la tasa de desgaste de la PEEK se hace cada vez menos homogénea cuando se encuentra próxima a la T_g, como es evidente a partir de la alta desviación estándar.

Breve descripción de los dibujos

Lo anterior y otros objetos y ventajas de las realizaciones descritas en la presente memoria serán evidentes con referencia a la siguiente descripción detallada cuando se tome junto con los dibujos adjuntos en los que:

- 5 La figura 1 es un gráfico del volumen de desgaste de las formulaciones A-F de PEKK y PEEK reforzadas como se indica en la tabla 3 a continuación como una función de la distancia de deslizamiento, cuando se mide según el ejemplo 5.

Descripción de las realizaciones

Como se usa en la presente memoria, el término «artículo» puede usarse indistintamente con el término «parte», «parte fabricada» u «objeto».

- 10 En la presente solicitud, la expresión «soporte» se refiere a cualquier artículo que tenga una superficie que interactúe con una superficie en movimiento relativo, por ejemplo, por deslizamiento, pivotamiento, oscilamiento, movimiento alternativo, rotación o similares. Ejemplos de dichos artículos incluyen soportes cilíndricos, soportes radiales, arandelas de tope, cintones, soportes de segmentos, soportes de bolas, incluyendo bolas, asientos de válvulas, anillos de émbolo, guías de válvula, álabes de compresor y juntas, tanto estacionarios como dinámicos.

- 15 Como se usa en la presente memoria, el término «relleno» se refiere a un componente en forma de partículas que puede estar presente en un material polimérico para mejorar sus propiedades al tiempo que permanece sustancialmente inerte. En general, los rellenos se dispersan de manera homogénea y están presentes en cantidades sustanciales, es decir, generalmente mayores que el 10 % en peso, y lo más frecuentemente mayores que el 20 % en peso del material polimérico.

- 20 Como se usa en la presente memoria, el término «aditivo» se refiere a un componente que puede estar presente en un material polimérico de manera que mejoren sus propiedades o confiera propiedades específicas adicionales. Generalmente, los aditivos están presentes en cantidades minoritarias, es decir, generalmente menores que el 20 % en peso y lo más frecuentemente menores que el 10 % en peso del material polimérico.

- 25 Como se usa en la presente memoria, la expresión «material polimérico» se refiere a una composición homogénea que comprende uno o más polímeros, preferiblemente solo PEKK, y opcionalmente otros compuestos, especialmente rellenos y/o aditivos.

- 30 Como se usa en la presente memoria, la expresión «desgaste» se refiere a una tasa de desgaste específica cuando se mide según ASTM G137 usando la configuración de bloque en anillo con una carga de 5 MPa, una velocidad de deslizamiento (unidireccional, seco) de 1 m/s y contracuerpo hecho de 100Cr6. Preferiblemente, la tasa de desgaste específica de la resina de PEKK neta (sin rellenos) no excede de $30 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm, preferiblemente $20 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm, a una temperatura de hasta 175 °C.

De acuerdo con esto, la expresión «fricción» se refiere a un coeficiente de fricción cuando se mide según el patrón ASTM G137 anterior, en las mismas condiciones. Preferiblemente, el coeficiente de fricción de la resina de PEKK neta (sin rellenos) no excede de 0,45 a una temperatura de 175 °C.

- 35 En la presente solicitud, la expresión «temperatura elevada» se refiere a una temperatura por encima de 30 °C, preferiblemente por encima de 50 °C, más preferiblemente por encima de 80 °C. Más en general, la expresión se refiere a un rango de temperatura que incluye la temperatura de transición vítrea T_g del polímero, pero no su temperatura de fusión puesto que la noción de desgaste solo se define para un sólido. Las temperaturas de fusión difieren para los polímeros de PEKK dependiendo de la proporción T : I. Como regla general, sin embargo, la expresión se refiere a un intervalo de temperatura de 30 °C a 395 °C, preferiblemente de 50 °C a 360 °C, en particular de 80 °C a 330 °C, más preferido de 90 °C a 300 °C, especialmente de 100 °C a 250 °C y lo más preferido de 130 °C a 180 °C.

- 40 Como se usa en la presente memoria, cada compuesto puede referirse indistintamente con respecto a su fórmula química, nombre químico, abreviatura, etcétera. Por ejemplo, puede usarse indistintamente PEKK con poli(etercetonacetona). Adicionalmente, cada compuesto descrito en la presente memoria, a menos que se designe de otro modo, incluye homopolímeros y copolímeros. El término «copolímeros» incluye polímeros que contengan dos o más monómeros diferentes y puede incluir, por ejemplo, polímeros que contengan dos, tres o cuatro unidades monoméricas diferentes que se repitan.

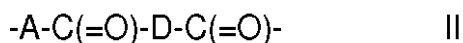
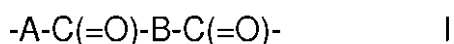
- 45 Como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, los términos «que comprende» y «que incluye» son inclusive o de extremos abiertos y no excluyen elementos, componentes de la composición o etapas del método no citados adicionales. De acuerdo con esto, los términos «que comprende» y «que incluye» abarcan los términos más restrictivos «que consiste esencialmente en» y «que consiste en».

La presente invención se basa en el descubrimiento de que los polímeros de PEKK muestran un comportamiento de desgaste diferente comparado con poliariletercetonas similares, especialmente las PEEK mejor conocidas. En

particular, se observó que la tasa de desgaste específica de PEEK varía enormemente con la temperatura, especialmente cuando se encuentra próxima a la transición vítrea. Una tasa alta de desgaste acelera el envejecimiento de las piezas fabricadas, lo que conduce a una vida útil reducida y a mayores costes debido a reemplazo y parada asociada frecuentes.

- 5 Por el contrario, los polímeros de PEKK muestran un crecimiento suave y controlado del desgaste específico con la temperatura incluso en la región alrededor de la temperatura de transición vítrea (T_g). Los polímeros de PEKK presentan, así, propiedades de desgaste estable por un rango de temperatura extendido cuando se compara con PEEK, en particular cuando se tiene en cuenta la desviación de la temperatura de transición vítrea. De acuerdo con esto, los polímeros de PEKK parecen ser un material de elección para la producción de estructuras como artículos con una superficie de soporte que estén sometidos a una alta carga, a alta velocidad o a temperatura elevada.

Las polietercetonacetonas adecuadas para uso en la presente invención pueden comprender unidades repetitivas representadas por las siguientes fórmulas I y II o pueden consistir esencialmente en las mismas:



- 15 Donde A es un grupo p, p'-Ph-O-Ph, Ph es un radical fenileno, B es p-fenileno y D es fenileno. La proporción de isómeros fórmula I : fórmula II ($T : I$) puede variar de 100 : 0 a 0 : 100. La proporción de isómeros puede variar fácilmente como pueda desearse para conseguir un cierto conjunto de propiedades, por ejemplo, variando las cantidades relativas de los diferentes monómeros usados para preparar la polietercetonacetona. Por norma general, una polietercetonacetona que tenga una proporción de fórmula I : fórmula II relativamente alta será más cristalina que una polietercetonacetona que tenga una proporción de fórmula I : fórmula II menor. Así, la proporción $T : I$ puede ajustarse de manera que se proporcione una polietercetonacetona amorfa (no cristalina) o una polietercetonacetona más cristalina, como se desee. En una realización, puede emplearse una polietercetonacetona que tenga una proporción de isómeros $T : I$ de 50 : 50 a aproximadamente 100 : 0. Se prefiere particularmente una PEKK que tenga una proporción de isómeros $T : I$ de 55 : 45 a 85 : 15 y en particular de 60 : 40 a 80 : 20.

- 25 El artículo de desgaste y fricción comprende en al menos una de sus superficies un material polimérico que comprende del 20 % al 100 %, en peso, de al menos una polietercetonacetona (PEKK); del 0 % al 80 %, en peso, de uno o más rellenos y del 0 % al 20 %, en peso, de uno o más aditivos. Según una realización preferida, el material polimérico no comprende ningún otro ingrediente y, así, consiste en los componentes mencionados.

Si bien el material polimérico puede consistir solo en PEKK, puede ser ventajoso añadir uno o más rellenos y/o uno o más aditivos al polímero para producir un material polimérico con las propiedades apropiadas.

- 30 Según una realización preferida, el material polimérico comprende, así, un porcentaje del 30 % al 90 % y, en particular, del 40 % al 80 % y especialmente del 50 % al 70 %, en peso, de al menos un polímero de polietercetonacetona (PEKK).

Se prefiere más un material polimérico que comprenda del 10 % al 70 %, en peso, en particular del 20 % al 60 %, especialmente del 30 % al 50 % y lo más preferido del 35 % al 45 %, en peso, de uno o más rellenos.

- 35 Los rellenos pueden ser, en particular, rellenos minerales como óxidos de metal o rellenos a base de carbono y/o rellenos poliméricos.

- Los rellenos minerales incluyen, en particular, materiales a base de carbono como grafito, negro de carbono o fibras de carbono, materiales vítreos como perlas, escamas y fibras de vidrio, óxidos de metales como sílice, dióxido de titanio, óxidos de aluminio u otros materiales inorgánicos como talco, carbonato de calcio, así como mezclas de los mismos. Los rellenos minerales preferidos son rellenos a base de carbono, rellenos a base de vidrio y óxidos metálicos y mezclas de los mismos.

- Los rellenos poliméricos incluyen especialmente fluoropolímeros como politetrafluoroetileno (PTFE), etileno fluorado (ETFE), perfluoroalcoxicarbonos (PFA) y etileno propileno fluorado (FEP) y también incluye además aramidas y siloxanos y mezclas de los mismos. Los rellenos poliméricos preferidos son fluoropolímeros y siloxanos y mezclas de los mismos.

- 45 Los rellenos apropiados pueden tener, además, diferente morfología. En particular, pueden ser, en particular, fibrosos o no fibrosos.

Los rellenos fibrosos pueden seleccionarse de fibras de vidrio, fibras de carbono, nanotubos de carbono, fibras de aramida y mezclas de los mismos. El material polimérico comprende preferiblemente del 1 % al 30 %, en particular del 5 % al 15 %, en peso, de relleno fibroso.

Los rellenos no fibrosos pueden seleccionarse del grupo que consiste en: grafito, fluoropolímeros como PTFE, PFA o FEP, negro de carbono, óxidos metálicos, perlas o escamas de vidrio, siloxanos y mezclas de los mismos. El material polimérico comprende preferiblemente del 2 % al 60 %, en particular del 5 % al 30 %, en peso, de relleno no fibroso.

5 Según una realización preferida, el material polimérico comprende relleno tanto fibroso como no fibroso. En particular, el material polimérico puede comprender rellenos a base de carbono como fibras de carbono, grafito y una mezcla de los mismos y un fluoropolímero como PTFE. Lo más preferido es que dicho material comprenda del 5 % al 15 %, en peso, de fibras de carbono, del 5 % al 15 %, en peso, de grafito y del 5 % al 15 %, en peso, de un fluoropolímero como PTFE.

10 Para adaptar más las propiedades del material polimérico a las especificaciones, es posible añadir aditivos adecuados. El material polimérico puede así comprender además aditivos como modificadores de impacto, plastificantes, pigmentos o tintes, estabilizantes térmicos, estabilizantes o absorbedores de luz ultravioleta, antioxidantes, agentes auxiliares de elaboración o lubricantes o mezclas de los mismos. Se prefiere un material polimérico que comprenda del 0,1 % al 15 %, en peso, en particular del 0,1 % al 10 %, especialmente del 0,1 % al 7,5 % y lo más preferido del 0,1 % al 6 %, en peso, de uno o más aditivos.

15 Según una realización preferida, el material polimérico comprende del 40 % al 80 %, en particular del 50 % al 70 % y más específicamente del 55 % al 65 %, en peso, de al menos una polietercetona (PEKK), del 10 % al 70 %, preferiblemente del 20 % al 60 %, en particular del 30 % al 50 % y más específicamente del 35 % al 45 %, en peso, de uno o más rellenos y del 0,1 % al 10 %, en particular del 0,1 % al 7,5 % y más específicamente del 0,1 % al 6 %, en peso, de uno o más aditivos. Preferiblemente, porcentajes por encima de añadir hasta el 100 %, y el material polimérico no comprende ningún ingrediente adicional.

Como se indicó anteriormente, el material polimérico puede comprender otros polímeros, en particular rellenos poliméricos como PTFE o aditivos poliméricos como modificadores de impacto.

25 El material polimérico puede producirse mezclando la PEKK con el relleno y/o los aditivos opcionales usando procedimientos conocidos, en particular por combinación. El material polimérico puede entonces estar granulado y eventualmente transformarse más cuando se requiera.

Los artículos de desgaste y fricción pueden producirse a partir del material polimérico por cualquiera de las técnicas conocidas por el experto para tal fin, por ejemplo, por moldeado, inyección, extrusión, recubrimiento, sinterización, termoconformado o mecanización.

30 Los artículos de desgaste y fricción preferidos son piezas fabricadas que en su uso están en contacto con otras superficies mientras están en movimiento. Se prefieren particularmente los artículos que puedan seleccionarse del grupo que consiste en: soportes, casquillos, asientos de válvulas, engranajes, émbolos, anillos del émbolo, guías de válvula, álabes de compresor, juntas y componentes de motores.

35 Estos artículos descritos pueden encontrar aplicaciones que incluyan, sin limitación, los campos aeroespacial, aeronáutico, automovilístico, del gas y el petróleo, de la electrónica, edificación y construcción, conducciones y contenedores para alta temperatura.

Si es apropiado, los artículos pueden estar solo recubiertos o hechos parcial o completamente del material polimérico que comprende PEKK.

40 Debido a las propiedades específicas de la PEKK, los artículos se benefician de un comportamiento de desgaste que es bajo y permanece controlado incluso a temperatura elevada, incluyendo alrededor de la temperatura en transición vítrea. De acuerdo con esto, dichos artículos muestran una vida útil prolongada y pueden usarse en un gran rango de temperaturas comparado con otros polímeros de alta realización como PEEK.

45 La invención se refiere al uso del material polimérico descrito anteriormente para reducir el desgaste a las temperaturas entre 130 °C y 180 °C. En particular, el material polimérico descrito puede usarse para la fabricación de un artículo de desgaste y fricción como se describió anteriormente y más específicamente un artículo de desgaste y fricción como se describió anteriormente que tiene que usarse a temperatura elevada.

Según una realización preferida de la invención, el uso del material polimérico descrito permite además reducir la fricción a temperatura elevada.

Ejemplos

50 A menos que se mencione de otro modo, la viscosidad del fundido de los polímeros se midió usando un reómetro placa-placa (modelo MTR 302 por Anton PAAR) con nitrógeno a una frecuencia de 1 Hz a una temperatura de 380 °C.

A menos que se mencione de otro modo, los porcentajes se refieren a un porcentaje en peso con respecto al peso total de la formulación. Además, las proporciones de isómeros son proporciones molares, a menos que se mencione de otro modo.

A menos que se mencione de otro modo, la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión de los polímeros se midieron usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) según ISO 11357, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, siendo sometida la muestra previamente a un primer ciclo de calentamiento y enfriamiento a una velocidad de 20 °C/min.

5 Ejemplo 1

Desgaste de resina neta

El comportamiento de desgaste de los siguientes polímeros de PEKK y PEEK se estudió como se describe a continuación.

10 El polímero de PEKK (vendido con el nombre KEPSTAN PEKK 8003 por Arkema France) tiene una proporción de isómeros T : I de 80 : 20, una temperatura de transición vítrea de 165 °C y una viscosidad del fundido de 340 Pa·s.

El polímero de PEEK (vendido con el nombre PEEK 450 G por Victrex) presenta una temperatura de transición vítrea de 150 °C y una viscosidad del fundido de 2700 Pa·s.

15 Se produjeron muestras adecuadas para cada polímero por inyección de probetas para ensayo de tracción en las siguientes condiciones: temperatura de la masa: 390 °C; temperatura del molde 220 °C, velocidad de inyección 50 cm³/s y posterior atemperamiento: 2 h a 180 °C. Se perforaron después las muestras fuera de la parte central de las probetas para ensayo de tracción obtenidas.

20 La tasa de desgaste específica de la muestra de polímero se determinó entre 85 °C y 175 °C según ASTM G137 usando la configuración bloque en anillo (carga: 5 MPa; velocidad de deslizamiento (unidireccional, seco): 1 m/s; contracuerpo: 100Cr6). Todos los barridos experimentales se realizaron al menos cinco veces para comprobar la reproducibilidad de los datos.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 1 a continuación.

25 Se puede observar que para el polímero de PEEK, la tasa de desgaste específica aumenta enormemente cuando se encuentra cerca de la temperatura de transición vítrea ($T_g = 150$ °C). Más específicamente, la tasa de desgaste para la PEEK excede de $30 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm a 130 °C, es decir, 20 °C por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g). Además, la tasa de desgaste de la PEEK llega a ser cada vez más menos homogénea cuando se encuentra cerca de la T_g . En particular, entre 130 °C y 160 °C, es decir, en el intervalo de $T_g - 20$ °C a $T_g + 10$ °C, la desviación estándar calculada es comparable con el valor de la tasa de desgaste.

30 Por el contrario, el polímero de PEKK muestra un crecimiento continuo, suave, de la tasa de desgaste específica con la temperatura, incluyendo en la región alrededor de la transición vítrea ($T_g = 165$ °C) hasta al menos 10 °C por encima de la temperatura de transición vítrea. Más específicamente, la tasa de desgaste para la PEKK no excede de $20 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm hasta 175 °C, es decir, 10 °C por encima de la T_g . Además, la tasa de desgaste de la PEKK permanece estable y homogénea incluso por encima de la T_g y hasta $T_g + 10$ °C. Teniendo en cuenta la desviación de la temperatura de transición vítrea, el dominio de desgaste estable de los materiales poliméricos a base de PEKK se extiende, así, por 40 °C al menos comparado con la PEEK. Además, los valores absolutos de la tasa de desgaste específica son menores para la PEKK por sustancialmente todo el rango de temperatura.

Tabla 1: Tasa de desgaste específico de resina neta

Temperatura [°C]	PEKK Tasa de desgaste específico ω_s [10 ⁻⁶ mm ³ /Nm]	PEEK Tasa de desgaste específico ω_s [10 ⁻⁶ mm ³ /Nm]
85	6 ± 3	8 ± 3
100	8 ± 4	10 ± 6
115	8 ± 2	14 ± 11
130	12 ± 3	32 ± 25
145	13 ± 3	34 ± 31
160	16 ± 2	18 ± 23
175	18 ± 8	6 ± 12

Ejemplo 2. Fricción de resina neta

El coeficiente de fricción de los polímeros de PEKK y PEEK detallado en el ejemplo 1 se midió entre 85 °C y 175 °C según ASTM G137 usando la configuración bloque en anillo (carga: 5 MPa; velocidad de deslizamiento (unidireccional, seco): 1 m/s; contracuerpo: 100Cr6).

- 5 Los datos se muestran en la tabla 2. Los resultados muestran que los coeficientes de fricción de los polímeros de PEEK y PEKK no difieren significativamente. De acuerdo con esto, la diferencia en el comportamiento de desgaste parece no estar relacionado con el coeficiente de fricción.

Tabla 2: Coeficiente de fricción de resina neta

Temperatura [°C]	PEKK Coeficiente de fricción	PEEK Coeficiente de fricción
85	0,46	0,47
100	0,47	0,49
115	0,46	0,51
130	0,45	0,5
145	0,45	0,48
160	0,44	0,4
175	0,4	0,3

10 Ejemplo 3

Desgaste de formulaciones de PAEK reforzada

La tasa de desgaste específica de PEEK reforzada y de formulaciones de PEKK se midió según el procedimiento explicado en el ejemplo 1 anterior.

- 15 La composición de la formulación de PEKK ensayada (PEKK F) y la formulación de PEEK (PEEK F) se resumen en la tabla 3 a continuación. En la tabla 4 se indica la temperatura de transición vítrea y la viscosidad del fundido de la matriz de PAEK usada en las formulaciones.

La tasa de desgaste específica medida para las formulaciones ensayadas se resume en la tabla 5 a continuación.

- 20 Puede observarse a partir de los resultados que la tasa de desgaste específica es más estable para la formulación de PEEK reforzada comparado con PEEK sola. Sin embargo, la tasa de desgaste de la PEEK reforzada varía especialmente más a lo largo del rango de temperatura comparado con el de PEKK reforzada comparable. Además, la tasa de desgaste específica es también menor para la formulación de PEKK comparado con la de la formulación de PEEK comparable.

Tabla 3: Composición de formulaciones de PAEK reforzada

Referencia	Relación T : I	Fibras de carbono (% en peso)	Grafito (% en peso)	PTFE (% en peso)	Rellenos minerales (% en peso)
PEKK A (6003HF4 0)	60 : 40	10	10	-	20
PEKK B (8003H F40)	80 : 20	10	10	-	20
PEKK C (6003FC3 0)	60 : 40	10	10	10	-

Referencia	Relación T : I	Fibras de carbono (% en peso)	Grafito (% en peso)	PTFE (% en peso)	Rellenos minerales (% en peso)
PEKK D (8003FC30)	80 : 20	10	10	10	-
PEEK E (150HF40)	N. A.	10	10	-	20
PEEK F (450FC30)	N. A.	10	10	10	-

Tabla 4: Caracterización de polímeros y formulaciones de PAEK

Referencia	Temperatura de transición vítrea Tg [°C]	Viscosidad del fundido de matriz de PAEK [Pa·s]
Kepstan PEKK 8003	165	340
Victrex PEEK 450 G	150	2700
PEKK A (6003HF40)	160	340
PEKK B (8003HF40)	165	340
PEKK C (6003FC30)	160	340
PEKK D (8003FC30)	165	340
PEEK E (150HF40)	150	400
PEEK F (450FC30)	150	2700

Tabla 5: Tasa de desgaste específico de formulaciones de PAEK reforzada

Temperatura [°C]	PEKK D Tasa de desgaste específico ω_s [10^{-6} mm ³ /Nm]	PEEK F Tasa de desgaste específico ω_s [10^{-6} mm ³ /Nm]
85	0,6	0,7
100	0,66	1,05
115	0,75	1,2
130	0,9	1,4

Temperatura [°C]	PEKK D Tasa de desgaste específico ω_s [10^{-6} mm ³ /Nm]	PEEK F Tasa de desgaste específico ω_s [10^{-6} mm ³ /Nm]
145	1,1	1,4
160	1,6	1,8
175	1,8	2,1

Ejemplo 4

Fricción de las formulaciones de PAEK reforzada

- 5 El coeficiente de fricción de las formulaciones de PEKK y PEEK reforzadas detallado en el ejemplo 3 se midió entre 85 °C y 175 °C según ASTM G137 usando la configuración bloque en anillo (carga: 5 MPa; velocidad de deslizamiento (unidireccional, seco): 1 m/s; contracuerpo: 100Cr6).

Los datos obtenidos se muestran en la tabla 6 a continuación. Los coeficientes de fricción de las formulaciones de PEEK y PEKK evaluadas no siguen la tendencia observada en el comportamiento de desgaste.

Tabla 6: Coeficiente de fricción de PAEK reforzada

Temperatura [°C]	PEKK D Coeficiente de fricción	PEEK F Coeficiente de fricción
85	0,28	0,4
100	0,22	0,39
115	0,24	0,37
130	0,3	0,37
145	0,36	0,32
160	0,44	0,33
175	0,48	0,36

10

Ejemplo 5

Desgaste de formulaciones de PAEK reforzada a temperatura ambiente

- 15 El desgaste de las formulaciones de polímero de PEKK y PEEK con rellenos fibrosos y no fibrosos se estudió a temperatura ambiente en un tribómetro de bola en prisma (según ISO 7148-2, movimiento de tipo rotación, presión $F_N = 21,2$ N y velocidad $v = 28,2$ mm/s) como una función de la distancia de deslizamiento contra acero inoxidable como el volumen de desgaste absoluto en mm³.

La composición de las formulaciones de PEKK y PEEK con relleno estudiadas se resumen en la tabla 3 anterior. En la tabla 4 se indican las temperaturas de transición vítrea y las viscosidades del fundido de la matriz de PAEK usada en las formulaciones.

- 20 Se obtuvieron las muestras de ensayo como se explicó anteriormente perforando la parte central de probetas para ensayo de tracción preparadas por inyección de las respectivas formulaciones de PAEK.

El volumen de desgaste de las muestras se determinó como una función de la distancia de desplazamiento de una bola de acero inoxidable (100Cr6). Todos los barridos experimentales se hicieron al menos cinco veces para comprobar la reproducibilidad de los datos.

- 25 El volumen de desgaste medido como una función de la distancia de deslizamiento se muestra en la figura 1 para las formulaciones A a F, cuya composición se detalla en la tabla 4 anterior. La principal característica aparente de los gráficos es la diferencia entre las formulaciones de PEEK y PEKK. Por supuesto, el volumen de desgaste para las formulaciones de PEEK estudiadas es notablemente mayor que para formulaciones comparables de PEKK. Como característica secundaria, se puede observar que las formulaciones rellenas de PTFE muestran un volumen de

desgaste especialmente menor comparado con formulaciones similares no rellenas con PTFE. Con respecto a las formulaciones de PEKK, se puede observar además que hay poca influencia de la proporción T : I sobre el comportamiento de desgaste.

- 5 Como se demuestra por los ejemplos anteriores, los polímeros de PEKK presentan ventajas inesperadas con respecto al comportamiento de desgaste a temperatura elevada comparado con otras poliariletercetonas como PEEK. En particular, el desgaste es más estable con respecto a la temperatura y en total menor para polímeros de PEKK comparado con PEEK. También se observaron esas diferencias a temperatura ambiente en materiales poliméricos que comprendían además rellenos y aditivos opcionales. En particular, las formulaciones de PEKK con fibras de carbono y grafito experimentan significativamente menos desgaste por una bola de acero inoxidable que las
- 10 formulaciones comparables con PEEK.

Por lo tanto, la PEKK es un material de elección para producir estructuras como artículos de desgaste y fricción, especialmente si es probable que se sometan a altas cargas, altas velocidades y/o temperaturas elevadas. Se espera que dichos artículos tengan una vida útil más larga y/o que resistan a temperaturas de uso mayores.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un material polimérico que comprende del 20 % al 100 %, en peso, de al menos una polietercetonacetona (PEKK); del 0% al 80 %, en peso, de uno o más rellenos; y del 0% al 20 %, en peso, de uno o más aditivos para reducir el desgaste a temperaturas entre 130 ° C y 180 ° C.
- 5 2. Uso según la reivindicación 1, en donde la polietercetonacetona comprende unidades repetitivas representadas por las siguientes fórmulas I y II, o consiste esencialmente en dichas unidades:

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

-A-C(=O)-D-C(=O)- II
- 10 donde A es un grupo p,p' Ph-O-Ph, Ph es un radical fenileno, B es p-fenileno y D es fenileno y presenta una proporción de isómeros de fórmula I : fórmula II, denominada proporción de isómeros T : I de 55 : 45 a 100 : 0.
3. Uso según la reivindicación 1 o 2, en donde el material polimérico comprende del 10 % al 70 %, en peso, de uno o más rellenos.
4. Uso según la reivindicación 3, en donde el material polimérico comprende del 20 % al 60 %, en peso, de uno o más rellenos.
- 15 5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el relleno comprende un relleno fibroso.
6. Uso según la reivindicación 5, en donde el relleno fibroso se selecciona de fibras de vidrio, fibras de carbono, nanotubos de carbono, fibras de aramida y mezclas de los mismos.
7. Uso según la reivindicación 1 a 4, en donde el relleno comprende un relleno no fibroso.
- 20 8. Uso según la reivindicación 7, en donde el relleno no fibroso se selecciona del grupo que consiste en: grafito, fluoropolímeros como PTFE, PFA o FEP, negro de carbono, perlas o escamas de vidrio, siloxanos y mezclas de los mismos.

