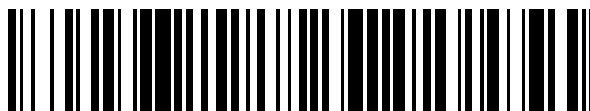


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 305**

51 Int. Cl.:

C08L 71/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2015** **PCT/EP2015/073349**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2016** **WO16062558**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2015** **E 15775727 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018** **EP 3209729**

54 Título: **Composición basada en poli(arilenoetercetona) que tiene propiedades mejoradas**

30 Prioridad:

22.10.2014 FR 1460158

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

03.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRULE, BENOÎT;
AUDRY, RICHARD y
PASCAL, JEROME**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 711 305 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

Composición basada en poli(arilenoetercetona) que tiene propiedades mejoradas

La invención se refiere al campo de poli(arilenoetercetona)s y más específicamente a aquellas de composiciones basadas en poli(eteretercetona) (indicadas PEEK en la continuación de la descripción).

- 5 Más particularmente, la invención se refiere a una composición basada en poli(eteretercetona) (PEEK) que tiene propiedades mejoradas y también a un procedimiento para mejorar al menos una propiedad de una composición basada en PEEK. La composición según la invención más particularmente muestra una baja velocidad de cristalización y, por otro lado, mejores propiedades mecánicas.

[Técnica anterior]

- 10 Las poli(arilenoetercetona)s (PAEKs) son materiales de alto rendimiento que tienen elevadas propiedades termomecánicas. Están compuestas de núcleos aromáticos unidos por medio de un átomo de oxígeno (éter) y/o por medio de un grupo carbonilo (cetona). Sus propiedades dependen principalmente de la relación éter/cetona. En las abreviaturas anteriores, E indica un grupo funcional éter y K indica un grupo funcional cetona. En la continuación del documento, estas abreviaturas se usarán en vez de los nombres normales para indicar los compuestos a los que están relacionados.

Las poli(arilenoetercetona)s se usan para aplicaciones restrictivas en temperatura y/o tensiones mecánicas, de hecho incluso en tensiones químicas. Estos polímeros se encuentran en campos tan variados como aeronáutica, operaciones de perforación en mar abierto o implantes médicos. Pueden emplearse mediante moldeo, extrusión, compresión, rotación o también sinterización por láser.

- 20 En la familia de PAEKs, la poli(eteretercetona) (PEEK) se usa particularmente en el contexto de las aplicaciones mencionadas anteriormente. Sin embargo, muestra la desventaja de cristalizar muy rápidamente, lo que puede generar grandes tensiones internas en las partes fabricadas en base a este material durante el enfriamiento de las mismas. En algunos casos, tales como recubrimientos PEEK de partes metálicas o en el caso de partes PEEK voluminosas, estas tensiones internas pueden dar por resultado el agrietado del material. Una posterior etapa de recocido, seguido por lento enfriamiento, es generalmente necesaria para eliminar o al menos reducir estas tensiones internas. De hecho, dicha etapa resulta larga y por consiguiente implica un gasto adicional no insignificante para las partes fabricadas de este modo.

- 25 Además, en el caso específico de sinterización por láser, las rápidas cinéticas de cristalización pueden dar por resultado la deformación de la parte. Dicha deformación se conoce también como "corrugado". Por consiguiente, en este caso, la geometría de la parte no es óptima.

- Finalmente, incluso si las PEEKs ya tienen buenas propiedades mecánicas, puede ser ventajoso, para algunas aplicaciones, mejorar más las propiedades mecánicas de objetos obtenidos por diferentes tipos de procedimientos tales como moldeo, moldeo por inyección, extrusión o sinterización por láser. Por consiguiente, puede ser ventajoso aumentar la tensión del límite de elasticidad para ser capaces de trabajar un material con base de PEEK bajo mayores tensiones sin deformarlo de forma irreversible aunque, sin embargo, sin provocar un deterioro en las demás propiedades mecánicas, tales como alargamiento de rotura, por ejemplo. Esto es porque un aumento en la tensión del límite de elasticidad convencionalmente equivale a disminuir el valor del alargamiento de rotura de un material. De hecho, para algunas aplicaciones, puede ser importante conservar un material dúctil con un alto alargamiento de rotura. Por consiguiente es generalmente recomendable encontrar un compromiso entre el alargamiento de rotura y el límite de elasticidad, para tener un material plástico que muestre propiedades mecánicas adecuadas para la aplicación para la que se dedica.

- Una aleación polimérica que comprende entre 60 y 98% en peso de PAEK semicristalina y entre 40 y 2% en peso de una PAEK amorfa se conoce a partir del documento US 5 342 664. Dicha aleación muestra un mayor alargamiento de rotura y una viscosidad reducida en comparación con la PAEK semicristalina sola. Sin embargo, este documento permanece en silencio con respecto a la velocidad de cristalización que genera los problemas de deformaciones de partes o necesita una etapa de recocido posterior larga y cara para eliminar las tensiones internas que han aparecido en la parte como resultado de cinéticas de cristalización excesivamente rápidas. Tampoco se hace mención del límite de elasticidad de la aleación.

- 50 El documento titulado "Blends of two PAEK" que apareció en la revisión POLYMER, 1988, Vol. 29, junio, págs. 1017-1020, describe la preparación de una aleación con base de PEEK y de PEK, dos polímeros de la familia de las PAEKs que tienen la característica distintiva de que ambos cristalizan rápido. Este documento estudia la cristalización de los dos compuestos de la aleación y su comportamiento. Por otro lado, este documento no estudia ni la velocidad de cristalización y su influencia en la aparición de tensiones internas y en la deformación de las partes obtenidas ni las propiedades mecánicas de la aleación.

- 55 El documento titulado "Dynamic study of crystallization and melting-induced phase separation in PEEK/PEKK blends", Journal of the American Chemical Society, 1997, 30, págs. 4544-4550, describe una aleación de PEEK y PEKK, la

relación T/I de las cuales de las unidades tereftálicas (T) a las unidades isoftálicas (I) es 30/70. Este documento demuestra que la incorporación de 30/70 PEKK en PEEK, en proporciones en peso iguales a 50/50, hace posible ralentizar la cristalización de la PEEK como resultado de una interdifusión de los dos compuestos de la aleación. Este documento no estudia las propiedades mecánicas de dicha aleación.

5 [Problema técnico]

Es por tanto un objetivo de la invención superar al menos una de las desventajas de la técnica anterior. En particular, es un objetivo de la invención proporcionar una composición con base de PEEK, al menos una de cuyas propiedades se mejora, y un procedimiento para mejorar al menos una propiedad de dicha composición con base de PEEK, para así hacer posible la preparación de partes de dicha composición que muestran una reducción significativa en las tensiones internas de modo que sea posible dejar de lado la etapa de recocido posterior adicional, que no estén deformadas y que muestren propiedades mecánicas mejoradas.

[Breve descripción de la invención]

Sorprendentemente, se ha descubierto que una composición con base de poli(eteretercetona) (PEEK) que comprende poli(etercetona) (PEKK), caracterizada por que la poli(etercetona) (PEKK) comprende una mezcla de unidades tereftálicas e isoftálicas, estando el porcentaje en peso de unidades tereftálicas, con respecto a la suma de las unidades tereftálicas e isoftálicas, entre 55 y 85%, límites incluidos, y preferiblemente entre 55 y 70%, comprendiendo dicha composición entre 1 y 40%, límites incluidos, preferiblemente entre 5 y 40% y más preferiblemente aún entre 10 y 30% en peso de PEKK, con respecto al peso total de la composición, muestra no solo ralentización en las cinéticas de cristalización, en comparación con la de una PEEK pura, sino también una ganancia con respecto a dos, generalmente antagonistas, propiedades mecánicas, ya que la tensión del límite de elasticidad y el alargamiento de rotura se aumentan ambas, en comparación con una PEEK pura.

Según otras características opcionales de la composición:

- la PEEK puede sustituirse con PEK o PEKEKK,
 - la PEKK puede ser una mezcla de PEKK, mostrando cada PEKK un porcentaje en peso de unidades tereftálicas, con respecto a la suma de las unidades tereftálicas e isoftálicas, de entre 55 y 85%, límites incluidos, y preferiblemente entre 55 y 70%,
 - la composición comprende además al menos una carga y/o al menos un aditivo,
 - la proporción en peso de PEEK en la composición comprende de 60 a 99%, límites incluidos, preferiblemente entre 60 y 95% y más preferiblemente aún entre 70 y 90%, con respecto al peso total de la composición.
- Otro tema de discusión de la invención es un procedimiento para mejorar al menos una propiedad de una composición con base de PEEK, consistiendo dicho procedimiento en incorporar PEKK en la composición con base de PEEK dicha, caracterizándose dicho procedimiento en que la PEKK comprende una mezcla de unidades tereftálicas e isoftálicas, estando el porcentaje en peso de unidades tereftálicas, con respecto a la suma de las unidades tereftálicas e isoftálicas, entre 55 y 85%, límites incluidos, y preferiblemente entre 55 y 70%, y en que la PEKK se incorpora en la composición dicha en proporciones de entre 1 y 40%, límites incluidos, preferiblemente entre 5 y 40% y más preferiblemente aún entre 10 y 30% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Finalmente, la invención se refiere a un objeto fabricado a partir de una composición como se describe anteriormente mediante sinterización por láser.

Otras ventajas y características de la invención serán evidentes al leer la siguiente descripción, dada como ejemplo ilustrativo y no limitante, con referencia a las figuras anexas, que representan:

- Figura 1, el cambio en el flujo de calor de siete composiciones con base de PEEK como una función de la temperatura,
- Figura 2, el cambio en el grado de cristalización de cuatro composiciones con base de PEEK con respecto al tiempo.

45 [Descripción de la invención]

La composición que es un tema de discusión de la invención está basada en PEEK. La matriz PEEK constituyente de la composición puede sustituirse también por PEK o PEKEKK. En las abreviaturas usadas, E indica un grupo funcional éter y K indica un grupo funcional cetona.

La presencia de PEKK, que posee unidades tereftálicas e isoftálicas, en la composición con base de PEEK hace posible ralentizar las cinéticas de cristalización de la PEEK, y por consiguiente limitar las tensiones internas que pueden dar por resultado grietas durante el enfriamiento del material, y obtener partes no deformadas, cuya geometría

presenta expectativas. Se entiende que unidad tereftálica e isoftálica significa la fórmula de ácido tereftálico y ácido isoftálico respectivamente.

La PEKK incorporada en la composición con base de PEEK comprende un porcentaje en peso de unidades tereftálicas, con respecto a la suma de las unidades tereftálicas e isoftálicas, de entre 55 y 85%, límites incluidos, más preferiblemente aún entre 55 y 70% y más preferiblemente aún del orden de 60%. Dicha PEKK con aproximadamente 60% de unidades tereftálicas es un material que tiene cristalización muy lenta, típicamente 20 minutos durante una cristalización isoterma a temperaturas de entre 240 y 260°C, y que muestra una temperatura de transición al cristal Tg del orden de 160°C y un punto de fusión del orden de 305°C.

En particular, la variación en las proporciones de unidades tereftálicas e isoftálicas de la PEKK, en el intervalo de proporciones mencionado anteriormente, hace posible ajustar las cinéticas dichas de cristalización de la PEEK. Las cinéticas de cristalización se estudiarán o bien bajo condiciones anisotérmicas, es decir durante el enfriamiento por medio de un gradiente de temperatura, o bajo condiciones isotérmicas, es decir que el grado de cristalización se monitorizará a una temperatura dada. En el caso del estudio de la cristalización bajo condiciones anisotérmicas, cuanto menor es la temperatura de cristalización, más lenta es la cinética de cristalización. Consecuentemente es posible obtener un intervalo de composiciones con base de PEEK y de PEKK, para el que se conoce la velocidad de cristalización para cada composición y se adapta según la posterior aplicación de las composiciones dichas.

Preferiblemente, la composición comprende entre 60 y 99%, límites incluidos, preferiblemente entre 60 y 95% y más preferiblemente aún entre 70 y 90% en peso de PEEK, con respecto al peso total de la composición, y entre 1 y 40%, límites incluidos, preferiblemente entre 5 y 40% y más preferiblemente aún entre 10 y 30% en peso de PEKK, con respecto al peso total de la composición.

Dicha composición hace posible de forma ventajosa mejorar dos, generalmente antagonistas, propiedades mecánicas de la PEEK. Esto es porque la adición de PEKK que posee unidades tereftálicas e isoftálicas, en las proporciones mencionadas anteriormente, con un porcentaje en peso de entre 1 y 40%, preferiblemente entre 5 y 40% y más preferiblemente aún entre 10 y 30%, con respecto al peso total de la composición, hace posible obtener una ganancia de entre 5 y 15% en el límite de elasticidad y un alargamiento de rotura mejorada por un factor que puede oscilar hasta 3.

La composición puede además comprender uno o más aditivos o contener diferentes compuestos, tales como cargas, en particular cargas inorgánicas, tales como negro de carbón, nanotubos, fibras cortas (cristal o carbón), fibras largas, fibras molidas o no molidas, agentes estabilizantes (agentes estabilizantes de luz, en particular UV, y calor), deslizantes, tales como sílice, o también abrillantadores ópticos, tintes, pigmentos o una combinación de estas cargas y/o aditivos.

La composición que se acaba de describir consiste en una matriz con base de PEEK. En una forma alternativa, la matriz de PEEK puede sustituirse con una matriz de PEK o de PEKEKK.

Además, la PEKK incorporada en la composición con base de PEEK, o composición con base de PEK o con base de PEKEKK, puede ser una mezcla de PEKK, con tal que cada PEKK muestre un porcentaje en peso de unidades tereftálicas, con respecto a la suma de las unidades tereftálicas e isoftálicas, de entre 55 y 85%, preferiblemente entre 55 y 70% y más preferiblemente aún del orden de 60%.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para mejorar al menos una propiedad de una composición con base de PEEK, consistiendo dicho procedimiento en incorporar PEKK en la composición con base de PEEK dicha. La PEKK incorporada comprende una mezcla de unidades tereftálicas e isoftálicas, estando el porcentaje en peso de las unidades tereftálicas, con respecto a la suma de las unidades tereftálicas e isoftálicas, entre 55 y 85% y preferiblemente entre 55 y 70% y más preferiblemente aún del orden de 60%. De forma ventajosa, la PEKK se incorpora en la composición dicha en proporciones de entre 1 y 40%, preferiblemente entre 5 y 40% y más preferiblemente aún entre 10 y 30% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Dicha incorporación de PEKK en la composición con base de PEEK hace posible no solo ajustar las cinéticas de cristalización de la PEEK sino además mejorar dos propiedades mecánicas de la PEEK que son generalmente antagonistas, a saber el límite de elasticidad y el alargamiento de rotura.

La composición con base de PEEK y de PEKK como se define anteriormente puede prepararse por cualquier método conocido que haga posible obtener una mezcla homogénea que contenga la composición según la invención y opcionalmente otros aditivos, cargas u otros polímeros. Dicho método puede elegirse de extrusión de masas fundidas, compactación o también técnicas de mezcla, por ejemplo usando un molino de rodillos.

Más particularmente, la composición según la invención se prepara mezclando en fundido todos sus componentes, en particular en un procedimiento "directo".

En el caso de sinterización por láser, la composición puede obtenerse también mediante una mezcla seca de polvos.

De forma ventajosa, la composición puede obtenerse en forma de gránulos mezclando en un dispositivo conocido por un experto en la técnica, tal como una extrusora de doble husillo, co-amasadora o un mezclador interno.

La composición así preparada puede convertirse posteriormente, para una posterior conversión o uso conocido por un experto en la técnica, usando dispositivos tales como máquina de moldeo por inyección, una extrusora y similares.

- 5 El procedimiento para la preparación de la composición según la invención puede usar también una alimentación por extrusora de doble husillo, sin granulación intermedia, una máquina de moldeo por inyección o una extrusora según una disposición de procesamiento conocida por un experto en la técnica.

Es posible, partiendo de la composición obtenida, que puede estar o bien en gránulos o en polvos, fabricar diferentes objetos mediante una técnica de sinterización por láser o moldeo por inyección o extrusión, por ejemplo.

- 10 Los siguientes ejemplos ilustran, sin implicar limitación, el alcance de la invención:

Ejemplo 1: Combinación de varias composiciones que muestran diferentes formulaciones

La combinación es un procedimiento que hace posible mezclar, por fusión, plásticos y/o aditivos y/o cargas.

- 15 Para fabricar cada composición, los materiales de partida, que se proporcionan en forma de gránulos, se colocan en una extrusora de doble husillo co-rotatoria. La zona de alimentación de la extrusora se calienta a una temperatura del orden de 300°C.

La mezcla de los materiales tiene lugar bajo condiciones de fusión a una temperatura del orden de 360°C, con una velocidad rotacional de 300 revoluciones/minuto y un rendimiento de 2,5 kg/h.

- 20 Las diferentes composiciones que se fabricaron por combinación para compararse comprenden todas PEEK y PEKK en diferentes proporciones en peso. La PEKK incorporada en la composición es una PEKK que comprende unidades tereftálicas (T) e isoftálicas (I), la relación T/I de las cuales es igual a 60/40. Se usaron dos grados diferentes de PEKK. Estos dos grados comprenden las mismas proporciones de unidades tereftálicas. Difieren uno de otro esencialmente en su viscosidad. Así, una primera PEKK, con referencia K1 en las Tablas I y II posteriores y vendida por Arkema bajo la referencia comercial Kepstan®6001, muestra un número de viscosidad de 0,95 dl/g, mientras la segunda PEKK, con referencia K3 en la Tabla I posterior y vendida por Arkema bajo la referencia comercial Kepstan®6003, muestra un número de viscosidad de 0,82 dl/g. El número de viscosidad se mide según el Patrón ISO 307, en disolución a 25°C en ácido sulfúrico al 96%.

- 30 En estos ejemplos comparativos, la proporción en peso de PEKK en la composición varía entre 10 y 30% del peso total de la composición para la Tabla I y de 5 a 50% para la Tabla II. Las composiciones con base de PEEK y de PEKK pretenden compararse con una composición de control, con referencia CC (Tabla I), que comprende solamente PEEK pura, vendida por Victrex bajo la referencia comercial Victrex 450G, y con referencia CT (Tabla II), que comprende solamente PEEK pura, vendida por Victrex bajo la referencia comercial Victrex 150G.

Las diferentes composiciones producidas se combinan en las Tablas I y II posteriores. Las cantidades de los diferentes constituyentes de la composición, es decir de PEEK y de PEKK, se expresan como porcentaje en peso, con respecto al peso total de la composición.

- 35 Tabla I

	CC	C1	C2	C3	C4	C5	C6
PEEK 450G	100%	90%	80%	70%	90%	80%	70%
PEKK (K1)		10%	20%	30%			
PEKK (K3)					10%	20%	30%

Tabla II

	CT	C1a	C2a	C3a	C4a	C5a
PEEK 150G	100%	95%	90%	80%	70%	50%
PEKK (K1)		5%	10%	20%	30%	50%

Ejemplo 2: Estudio de las cinéticas de cristalización de las composiciones obtenidas en la conclusión del procedimiento de combinación del Ejemplo 1

- 40 Un estudio de cristalización se llevó a cabo en la muestra de control de PEEK, con referencia CC en la Tabla I anterior, y en las seis muestras de las composiciones con referencia C1 a C6 en la Tabla I anterior.

El estudio de cristalización se lleva a cabo por calorimetría de barrido diferencial, indicada como DSC. DSC es una técnica de análisis térmico que hace posible medir las diferencias en los intercambios de calor entre la muestra a analizar y una referencia.

- 5 Se hizo uso, para llevar a cabo este estudio de cristalización, del dispositivo Q 2000 de TA Instruments. El estudio se llevó a cabo bajo condiciones de cristalización anisotérmicas e isotérmicas.

Cristalización anisotérmica

- 10 El protocolo para DSC bajo condiciones anisotérmicas, en las diferentes muestras CC y C1 a C6 que resultan del Ejemplo 1, consiste, en una primera etapa, en estabilizar la temperatura a 20°C. La temperatura se aumenta posteriormente de forma gradual, a lo largo de un gradiente de 20°C por minuto, hasta 400°C y después se disminuye de nuevo de forma gradual a 20°C, a lo largo de un gradiente inverso de 20°C por minuto.

- 15 La cristalización se estudia durante la etapa de enfriamiento. El flujo de calor se mide como una función de temperatura y una curva que representa el cambio en el flujo de calor como una función de temperatura se obtiene para cada composición estudiada. Estas curvas se representan en la Figura 1. La temperatura de cristalización, indicada T_c y expresada en grados Celsius, se determina posteriormente para cada composición proyectando el máximo de la curva correspondiente en el eje de la abscisa. Esta determinación se lleva a cabo directamente mediante el equipo DSC usado.

Las temperaturas de cristalización T_c de cada muestra analizada se combinan en la tabla II posterior.

Tabla II

Composición	T _c (°C)
CC	291,3
C1	289,1
C2	288,0
C3	286,6
C4	289,1
C5	287,7
C6	286,7

- 20 La curva de la composición de control CC (PEEK pura), que no comprende PEKK, es la curva posicionada más lejos a la derecha en el gráfico de la Figura 1. Esta composición de control muestra una temperatura de cristalización T_{cc} que es la mayor, igual a 291,3°C.

Estas curvas demuestran que, cuanto mayor es la fracción en peso de PEKK en la composición, menor es la temperatura de cristalización y por consiguiente más se retrasa la cristalización. La adición de PEKK a la PEEK según la invención hace por consiguiente posible retrasar la cristalización de la PEEK.

- 25 Cristalización isotérmica

- 30 La DSC bajo condiciones isotérmicas se llevó a cabo para una muestra de composición de control CC y muestras de las composiciones C1, C2 y C3 respectivamente que comprendían 10%, 20% y 30% en peso de PEKK. El protocolo de la DSC isotérmica comprende las siguientes tres etapas: una primera etapa consiste, en un primer paso, en estabilizar la temperatura a 20°C, una segunda etapa consiste posteriormente en aumentar gradualmente la temperatura, a lo largo de un gradiente de 20°C por minuto, hasta 400°C. Finalmente, la temperatura se reduce de 400°C a 315°C, a lo largo de un gradiente de 20°C por minuto, y después se estabiliza a 315°C durante una hora.

Durante la hora de estabilización de la temperatura a 315°C, se mide la fracción en peso de PEEK cristalizada como una función del tiempo t. Las medidas se llevan a cabo en las composiciones C1, C2 y C3, en comparación con la composición de control CC. Las cuatro curvas obtenidas se representan en el gráfico de la Figura 2.

- 35 Resulta de la curva que corresponde a la muestra de control CC que el tiempo medio de cristalización es aproximadamente 6 minutos. El tiempo medio de cristalización de un polímero es el tiempo necesario para la cristalización del 50% de este polímero. En las curvas de la Figura 2, se determina colocándose en el valor del 50% en el eje de las ordenadas (% de PEEK cristalizada) y proyectando este valor en el eje de las abscisas (tiempo).

- 40 La curva correspondiente a la composición C3 está desplazada a la derecha en aproximadamente 4 minutos, con respecto a la curva de la composición de control CC. El tiempo medio de cristalización en esta curva es aproximadamente 10 minutos. Las curvas correspondientes a las composiciones C1 y C2 están desplazadas a la

derecha en aproximadamente 3 minutos, con respecto a la curva de la composición de control CC, siendo el tiempo medio de cristalización de la composición C1 de aproximadamente 9 minutos y siendo el de la composición C2 virtualmente 10 minutos.

5 Resulta de estas curvas que, sorprendentemente, el retraso en la cristalización no es proporcional al contenido de PEKK incorporado en la composición. Al contrario de lo que podría haberse esperado, el cambio en las cinéticas de cristalización no es lineal como una función del contenido de la PEKK incorporada. Por consiguiente, es preferible incorporar un contenido de PEKK de menos que o igual a 40% en peso, con respecto al peso total de la composición para evitar la aparición de un fenómeno de separación de fase en la composición.

10 La adición de PEKK en una proporción de 1 a 40% en peso, preferiblemente entre 5 y 40% en peso y más preferiblemente aún entre 10 y 30% en peso, con respecto al peso total de la composición con base en PEEK según la invención, hace así posible retrasar la cristalización de la PEEK, mientras que evita un fenómeno de separación de fase.

Ejemplo 3: Medida de la tensión del límite de elasticidad y del alargamiento de rotura de partes moldeadas por inyección en base a las composiciones obtenidas en la conclusión del procedimiento de combinación del Ejemplo 1

15 Para ser capaces de llevar a cabo medidas de la tensión del límite de elasticidad y del alargamiento de rotura, se produjeron especímenes de prueba de muestras en una primera etapa. Para esto, se usa una máquina de moldeo por inyección. En este ejemplo, la máquina de moldeo por inyección usada es una máquina de moldeo Battenfeld 80T. La temperatura de alimentación de la máquina de moldeo se regula a 350°C, la temperatura de la boquilla de inyección se regula a 390°C y la temperatura del molde se ajusta a 230°C.

20 Se obtienen entonces especímenes de prueba apropiados para ensayos de tracción de tipo 1BA según el Patrón ISO 527.

25 Para los ensayos comparativos de medida de tensión del límite de elasticidad y de alargamiento de rotura, se produjeron dos especímenes de prueba según el Patrón ISO 527 1BA. Un primer espécimen de prueba de la composición de control CC se compara con un segundo espécimen de prueba de la composición C3 del Ejemplo 1, que comprende 30% en peso de PEKK, y el mismo procedimiento se repitió para la composición de control CT en comparación con el espécimen C10 a C5a.

30 Las medidas de tensión se llevaron a cabo en cada espécimen de prueba usando un dispositivo de ensayo de tracción acoplado a un extensómetro óptico, haciendo posible la grabación de las curvas de tensión como una función de la deformación de los especímenes de prueba sometidos a la tensión de tracción. El dispositivo de ensayo de tracción usado para estos ensayos es más particularmente un dispositivo de ensayo de tracción de Zwick vendido bajo la referencia Zwick 1455.

Las medidas se llevan a cabo a 23°C, a una humedad relativa de 50% de HR y a una producción de 25 mm/min.

La fuerza tractora necesaria como una función del alargamiento se mide entonces y la tensión del límite de elasticidad y el alargamiento de rotura se determinan. Los resultados obtenidos se combinan en las Tablas III y IV posteriores.

35 Tabla III

Composición	Tensión del límite de elasticidad (MPa)	Alargamiento de rotura (%)
CC	92,5	40
C3	101	100

Tabla IV

Composición	Tensión de límite de elasticidad (MPa)	Alargamiento de rotura (%)
CT	103	70
C1a	103	85
C2a	103	100
C3a	102	110
C4a	102	85
C5a	99	50

La adición de 30% en peso de PEKK a PEEK hace posible cambiar la tensión del límite de elasticidad de 92,5 MPa a 101 MPa, es decir, un aumento de 7,5% en los resultados de la Tabla III. Además, esta adición hace posible aumentar el alargamiento de rotura de 40% a 100%, es decir, un aumento por un factor de 2,5.

- 5 De la Tabla IV, puede formularse la misma conclusión para el alargamiento de rotura. Adicionalmente, el 50% de la composición (C5a) que está fuera de las composiciones reivindicadas muestra que el máximo de PEKK para mezclarse de forma ventajosa con PEEK sería 40%, no más.

Así, la incorporación de PEKK en una composición con base de PEEK provoca un aumento en la tensión del límite de elasticidad y también un aumento en el alargamiento de rotura y por consiguiente un aumento en dos propiedades mecánicas que son generalmente antagonistas.

- 10 La composición según la invención muestra no solo la ventaja de ralentizar las cinéticas de cristalización de PEEK, y por consiguiente de reducir las tensiones internas del material, de dejar de lado por consiguiente una etapa de recocido posterior larga y cara y de obtener partes no deformadas que tienen la geometría óptima deseada, sino que muestra además la ventaja de tener propiedades mecánicas excepcionales con una ganancia en el límite de elasticidad y en el alargamiento de rotura, que eran hasta ahora conocidas por ser propiedades mecánicas antagonistas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. La composición basada en uno de los siguientes polímeros: poli(eteretercetona) (PEEK), poli(etercetona) (PEK) o poli(etercetona etercetonacetona) (PEKEKK), y que comprende poli(etercetonaacetona) (PEKK), caracterizada en que la poli(etercetonaacetona) (PEKK) comprende una mezcla de unidades tereftálicas e isoftálicas, estando el porcentaje en peso de unidades tereftálicas, con respecto a la suma de las unidades tereftálicas e isoftálicas, entre 55 y 85%, límites incluidos, y preferiblemente entre 55 y 70%, comprendiendo la composición dicha entre 1 y 40%, límites incluidos, preferiblemente entre 5 y 40% y más preferiblemente aún entre 10 y 30% en peso de PEKK, con respecto al peso total de la composición, en forma de gránulos o en forma de un polvo.
- 10 2. La composición según la reivindicación 1, caracterizada en que la PEKK puede ser una mezcla de PEKK, mostrando cada PEKK un porcentaje en peso de unidades tereftálicas, con respecto a la suma de las unidades tereftálicas e isoftálicas, de entre 55 y 85%, límites incluidos, y preferiblemente entre 55 y 70%.
3. La composición según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada en que comprende al menos una carga y/o al menos un aditivo.
- 15 4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizada en que la proporción en peso de PEEK en la composición está entre 60 y 99%, límites incluidos, preferiblemente entre 60 y 95%, y más preferiblemente aún entre 70 y 90%, con respecto al peso total de la composición.
5. El procedimiento para la fabricación de la composición según se reivindica en las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las etapas de mezclar los componentes para así obtener una mezcla homogénea.
- 20 6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la mezcla se lleva a cabo por extrusión de masas fundidas, compactación, usando un molino de rodillos o mediante una mezcla seca de polvos.
7. Uso de la composición según las reivindicaciones 1 a 4, para moldeo por inyección, extrusión o sinterización por láser.
8. El objeto fabricado a partir de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 4 mediante sinterización por láser.

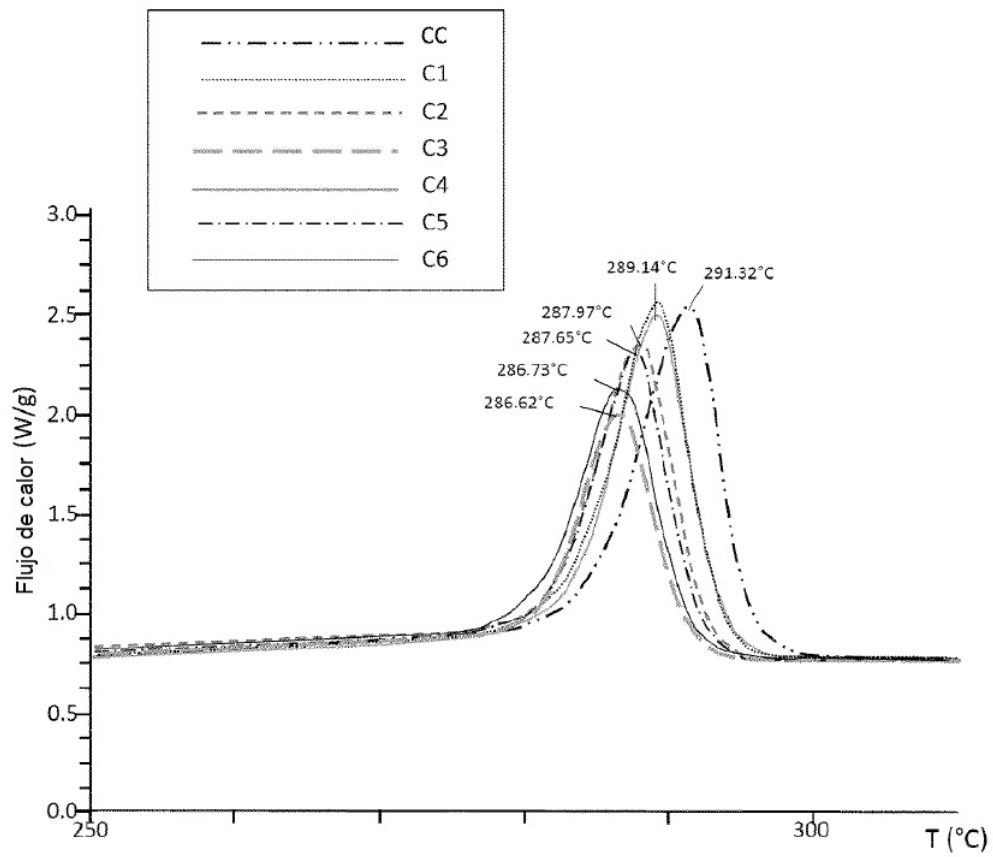


FIG. 1

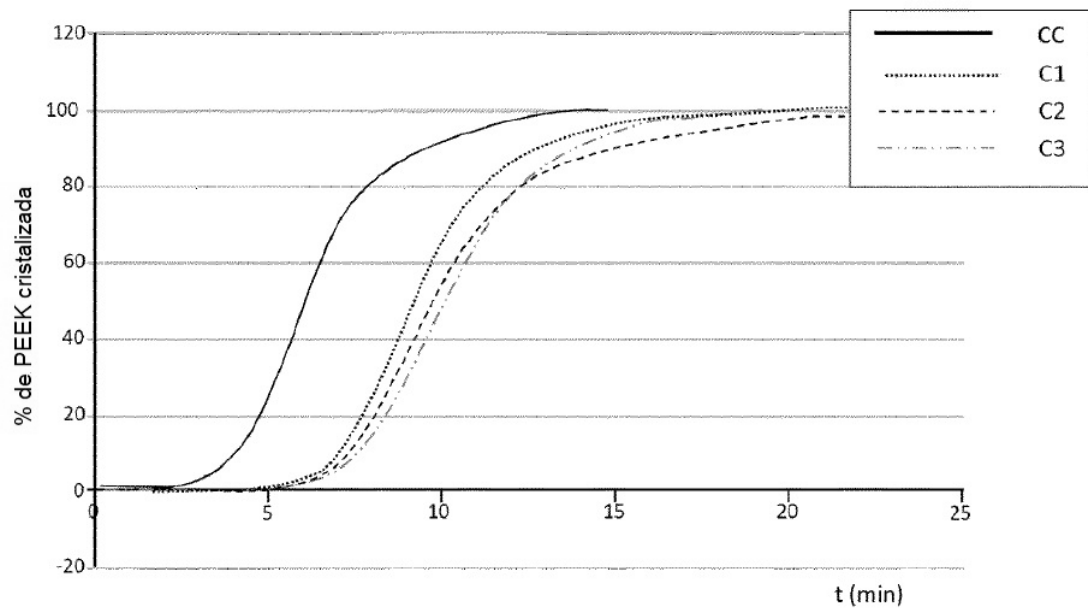


FIG. 2