

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 899 663**

51 Int. Cl.:

C08G 14/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2011** **PCT/US2011/053368**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2012** **WO12047613**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2011** **E 11831268 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.09.2021** **EP 2627687**

54 Título: **Polvos de polímero tratados térmicamente**

30 Prioridad:

27.09.2010 US 386741 P

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

14.03.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERTELO, CHRISTOPHER A.;
GARCIA-LEINER, MANUEL A.;
DECARMINE, ANTHONY y
DEFELICE, SCOTT F.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 899 663 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

Polvos de polímero tratados térmicamente

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere al tratamiento térmico de polímeros semicristalinos polimórficos para proporcionar una fusión más uniforme, mejorar la fluidez del polvo y reducir las tasas de desgaste en aplicaciones que requieren manipulación de polvo a temperaturas elevadas y los polvos de polímero producidos mediante los procedimientos de tratamiento térmico. La invención también se refiere a los materiales poliméricos creados mediante el tratamiento térmico.

Antecedentes de la invención

- 10 Los materiales polimórficos, que tienen más de una forma cristalina, son bien conocidos en la técnica. Varios estudios han identificado estas estructuras cristalinas en policetonas alternas y poli(aril éter cetona) tal como Cheng, Z. D. *et al.*, "Polymorphism and crystal structure identification in poly(aryl ether ketone)s", *Macromol. Chem Phys.* 197, 185-213 (1996); y Klop. E. A., *et al.*, "Polymorphism in Alternating Polyketones Studied by X-ray Diffraction and Calorimetry", *Journal of Polymer Science: Parte B: Polymer Physics*, vol. 33, 315-326 (1995).

- 15 Se sabe que el recocido ayuda al desarrollo de la cristalinidad en muchos polímeros semicristalinos. Estos procedimientos se utilizan en el procesamiento de polímeros y en los tratamientos de postformado de artículos poliméricos y metálicos. Los procedimientos de recocido típicos mantienen los materiales por encima de la transición vítrea del polímero. Estos tratamientos aumentarán la cristalinidad, pero es posible que no desarrollen completamente el nivel potencial de cristalinidad y no promoverán una transformación de cristal a cristal.

- 20 La solicitud de patente de EE.UU. n.º 2008/0258330 describe un procedimiento de recocido típico para polvos de poli(éter cetona) (PAEK). Se cree que este procedimiento no proporciona los beneficios de un material altamente cristalino con un intervalo de punto de fusión estrecho. El recocido en el procedimiento descrito se realiza de una manera típica "a 20°C o más por encima de la Tg" y se sugiere que la temperatura del procedimiento de recocido debería ser de 30°C por debajo del punto de fusión del polvo.

- 25 Otros cuatro documentos, citados en el *European Search Report*, que se deben considerar son: US 2009/295042 A1, EP 0 138 129 A1, EP 0 192 260 A1 y GARDNER K. H. & al.: "Structure, crystallization and morphology of poly(aryl ether ketone)s", *POLYMER*, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 33, n.º 12, 1 de enero de 1992, páginas 2483-2495.

- 30 Los autores de este documento han descubierto que el tratamiento térmico de un polímero polimórfico semicristalino o cristizable a una temperatura por encima del/de los punto(s) de fusión de la(s) forma(s) cristalina(s) de fusión más baja, pero por debajo del punto de fusión cristalino más alto, produce un material que maximiza el contenido de la forma cristalina de mayor punto de fusión, a diferencia de un procedimiento de recocido normal. El polvo de polímero resultante tiene un intervalo de fusión más uniforme y, además, tiene una fluidez del polvo mejorada y una durabilidad mejorada. En algunas aplicaciones, tal como con los polvos de poliéter cetona (PEKK), sorprendentemente, la cristalinidad desarrollada en el polvo se retiene a través del procedimiento de fabricación de la pieza y da como
35 resultado propiedades físicas mejoradas y una deformación reducida que puede desarrollarse mediante el recocido posterior a la producción.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1, es un patrón característico de Difracción de Rayos X (XRD) para la Forma I del polímero de poliétercetona (PEKK).

- 40 La Figura 2, es un patrón XRD característico para la Forma II del polímero PEKK.

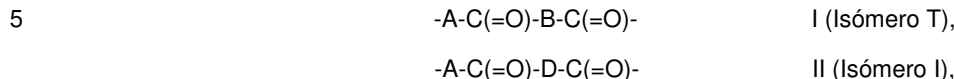
Breve compendio de la invención

La invención está según el conjunto de reivindicaciones.

- 45 La invención se refiere al tratamiento térmico de polímeros de poliétercetona polimórficos semicristalinos o cristalizables con el fin de aumentar y/o maximizar el contenido de la forma cristalina de mayor punto de fusión y aumentar el punto de fusión de las fases cristalinas del polímero de modo que el polvo de polímero tenga un intervalo de fusión uniforme y consistente, un flujo mejorado y una durabilidad mejorada del tamaño de partícula del polvo para aplicaciones que requieren flujo de polvo a temperaturas elevadas. Además de las propiedades mejoradas del polvo, los artículos producidos a partir de los polvos también presentan mejores propiedades físicas, tanto en apariencia como en propiedades mecánicas.

- 50 Según la invención, se proporciona un procedimiento para tratar térmicamente una composición polimérica que tiene uno o más polímeros de poliétercetona polimórficos semicristalinos o cristalizables donde el procedimiento incluye al menos la etapa de tratar térmicamente la composición polimérica a una temperatura que es inferior a 20°C por

debajo del punto de fusión de una forma cristalina de fusión más alta y en o por encima del punto de fusión de la(s) otra(s) forma(s) cristalina(s), durante un tiempo que aumenta el contenido de la forma cristalina de fusión más alta en relación con la(s) otra(s) forma(s) cristalina(s) en la composición polimérica, en donde la poliétercetonacetona comprende unidades repetidas representadas por las fórmulas I y II:



donde A es un grupo p,p'-Ph-O-Ph-, Ph es un radical fenileno, B es p-fenileno y D es m-fenileno, en donde la relación de isómeros T:I está en el intervalo de 60/40 a 80/20

10 En una realización, se proporciona un procedimiento para aumentar el contenido de la Forma I de poliétercetonacetona que incluye al menos la etapa de tratamiento térmico de una composición polimérica que comprende la Forma II de poliétercetonacetona a una temperatura dentro o por encima del intervalo de fusión de la Forma II de poliétercetonacetona e inferior al punto de fusión de la Forma I de poliétercetonacetona para aumentar el contenido de la Forma I de poliétercetonacetona con respecto al contenido de la Forma II de poliétercetonacetona.

15 La presente invención también proporciona composiciones poliméricas en polvo producidas mediante los procedimientos de la presente invención, así como artículos y revestimientos formados a partir de las composiciones poliméricas en polvo.

20 También se proporciona en el presente documento un método para mejorar las propiedades físicas (tales como resistencia mecánica y/o propiedades de flujo) de una composición o artículo en polvo de polímero que incluye el tratamiento térmico de una composición de polímero que tiene uno o más polímeros de poliétercetonacetona cristalizables o semicristalinos polimórficos según los métodos descritos en este documento; y opcionalmente formar un artículo a partir de una composición que comprende la composición polimérica tratada térmicamente. En una realización, el artículo se forma mediante un procedimiento de sinterización por láser o por presión.

Descripción detallada de la invención

25 La presente invención se refiere a procedimientos específicos de tratamiento térmico de composiciones poliméricas que contienen polímeros de poliétercetonacetona polimórficos semicristalinos y/o cristalizables, en donde la poliétercetonacetona comprende unidades repetidas representadas por las fórmulas I y II:



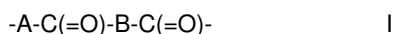
30 donde A es un grupo p, p'-Ph-O-Ph-, Ph es un radical fenileno, B es p-fenileno y D es m-fenileno, en donde la relación de isómeros T:I está en el intervalo de 60/40 a 80/20.

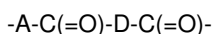
En algunas realizaciones, se desea maximizar la cristalinidad del material y/u obtener puntos de fusión de la fase cristalina más altos. Las ventajas del tratamiento térmico se ven especialmente en las propiedades del polvo de polímero y los artículos formados a partir del mismo.

Polímeros

35 Los polímeros más útiles en las composiciones poliméricas son polímeros semicristalinos polimórficos y/o polímeros capaces de volverse semicristalinos al ser sometidos a temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero. Como se usa en este documento, por "polímeros polimórficos semicristalinos o cristalizables" se entiende que el polímero es capaz de existir en más de una forma cristalina y que el polímero tiene una o más regiones que son cristalinas y/o que es capaz de formar una o más regiones de cristalinidad tras el tratamiento térmico. Los ejemplos de dichos polímeros incluyen, pero no se limitan a: poliaryl éter cetonas (PAEK) o policetonas alternas o mezclas de las mismas. Las poliaryl éter cetonas (PAEK) tienen puntos de fusión muy altos y, a menudo, cristalizan en múltiples formas. Ambas propiedades hacen que los tratamientos térmicos de esta invención sean especialmente útiles para los polímeros PAEK cuando se utilizan en aplicaciones en donde los materiales en polvo estarán sujetos a altas temperaturas durante períodos de tiempo prolongados.

45 La presente invención es especialmente útil para las poliétercetonacetonas (PEKK). Las poliétercetonacetonas son bien conocidas en la técnica y se pueden preparar usando cualquier técnica de polimerización adecuada, incluidos los métodos descritos en las siguientes patentes, cada una de las cuales se incorpora en su totalidad en el presente documento como referencia para todos los fines: las patentes de EE. UU. n^{os} 3.065.205; 3.441.538; 3.442.857; 3.516.966; 4.704.448; 4.816.556; y 6.177.518. Los polímeros PEKK se diferencian de la clase general de polímeros PAEK en que a menudo incluyen, como unidades repetidas, dos formas isoméricas diferentes de cetona-cetona. Estas unidades repetidas se pueden representar mediante las siguientes fórmulas I y II:





II

donde A es un grupo p,p'-Ph-O-Ph-, Ph es un radical fenileno, B es p-fenileno y D es m-fenileno. La relación de isómeros de Fórmula I:Fórmula II, comúnmente denominada relación T:I en la poliétercetonacetona, se selecciona para variar la cristalinidad total del polímero. La relación T/I suele variar de 50:50 a 90:10.

- 5 La composición de la invención comprende una o más poliétercetonacetonas con una relación T/I de 60/40 a 80/20. Una relación T:I más alta, tal como 80:20, proporciona un grado más alto de cristalinidad en comparación con una relación T:I más baja, tal como 60:40.

10 La estructura cristalina, el polimorfismo y la morfología de los homopolímeros de PEKK se han estudiado y se ha indicado, por ejemplo, en Cheng, Z. D. *et al.*, "Polymorphism and crystal structure identification in poly(aryl ether ketone)s", Macromol. Chem Phys. 197, 185-213 (1996). Este artículo estudió homopolímeros de PEKK que tenían todos los enlaces para-fenileno [PEKK(T)], un enlace meta-fenileno [PEKK(I)] o isómeros alternados T e I [PEKK(T/I)]. PEKK(T) y PEKK(T/I) muestran polimorfismo cristalino dependiendo de las condiciones y métodos de cristalización.

15 En PEKK(T), se observan dos formas cristalinas, las formas I y II. La Forma I se puede producir cuando las muestras se cristalizan a partir de la masa fundida a bajo sobreenfriamiento, mientras que la Forma II se encuentra típicamente mediante cristalización inducida por disolvente o por cristalización en frío desde el estado vítreo con sobreenfriamiento relativamente alto. PEKK(I) posee solo una celda unitaria de cristal que pertenece a la misma categoría que la estructura de Forma I en PEKK(T). La dimensión del eje c de la celda unitaria se ha determinado como tres fenilenos que tienen una conformación en zig-zag, situándose el meta-fenileno sobre el plano del esqueleto. PEKK(T/I) muestra formas cristalinas I y II (como en el caso de PEKK(T)) y también muestra, bajo ciertas condiciones, una Forma III.

20 Las poliétercetonacetonas adecuadas están disponibles de varios proveedores con varios nombres comerciales. Por ejemplo, las poliétercetonacetonas son comercializadas bajo el nombre comercial de polímeros OXPEKK™ por Oxford Performance Materials, Enfield, Connecticut, incluidos los polímeros OXPEKK™ -C, OXPEKK™-CE, OXPEKK™-D y OXPEKK™-SP. Los polímeros de poliétercetonacetona también son fabricados y suministrados por Arkema. Además de utilizar polímeros con una relación T:I específica, se pueden emplear mezclas de poliétercetonacetonas.

25 Otros polímeros útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, PEEKEK, PEEKK, PEKEKK (donde E = éter y K = cetona). También se pueden emplear combinaciones o mezclas de poliétercetonacetonas dentro del alcance de esta invención. Otros polímeros polimórficos que podrían beneficiarse del tratamiento térmico de la invención incluyen, pero no se limitan a: homopolímeros y copolímeros de poliamida 11 (PA11) y fluoruro de polivinilideno (PVDF).

30 El tratamiento térmico descrito en esta invención también podría ser aplicable a materiales con una forma monocristalina tal como PEEK (poliéter éter cetona) y PEK (poliéter cetona), donde el tratamiento a temperaturas elevadas provocará aumentos en el grado lineal de cristalinidad de las laminillas cristalinas, que afectan de manera directa a la temperatura de fusión del producto final.

35 Los polvos utilizados en estas aplicaciones se producen mediante una variedad de procedimientos, tales como molienda, molienda con aire, secado por aspersión, liofilización o procesamiento de fusión directa para obtener polvos finos. El tratamiento térmico se puede lograr antes o después de que se produzcan los polvos, pero si se trata antes de formar los polvos, la temperatura del procedimiento de formación de polvo debe regularse para no reducir significativamente la temperatura de fusión o la cantidad de cristalinidad formada en el procedimiento de tratamiento térmico.

40 El procedimiento de tratamiento térmico y los polvos producidos por este procedimiento no se limitan a ningún tamaño de partícula en particular. Y como se analizó anteriormente, el tamaño de partícula se puede ajustar antes o después del procedimiento de tratamiento térmico en función de las necesidades de la aplicación específica, siempre que no se comprometan las propiedades beneficiosas de alto punto de fusión y alto grado de cristalinidad. En general, los polvos tratados térmicamente tendrán un tamaño medio de partícula en peso de entre 0,002 nm y 0,1 metros, y más preferiblemente de 0,01 nm a 1,0 mm. Para su uso en la sinterización selectiva por láser (SLS) se prefiere un tamaño medio de partícula en peso de 15 a 150 micrómetros.

Procedimiento de tratamiento térmico

50 Según la invención, un procedimiento para tratar térmicamente la composición polimérica comprende al menos la etapa de tratar térmicamente la composición polimérica a una temperatura que es menos de 20°C por debajo del punto de fusión de la forma cristalina de fusión más alta y en o por encima del punto de fusión de la(s) otra(s) forma(s) cristalina(s), durante un tiempo que aumenta el contenido de la forma cristalina de fusión más alta con respecto a la(s) otra(s) forma(s) cristalina(s) en la composición polimérica.

55 Según la presente invención, los polímeros polimórficos semicristalinos o cristalizables de una variedad de estructuras se tratan térmicamente de una manera que aumenta el punto de fusión de los cristales para proporcionar una mejor manipulación y durabilidad del polvo en aplicaciones que requieren un flujo de polvo a temperaturas elevadas.

Según la invención, los polímeros se someten a una temperatura que está en o por encima del punto de fusión de al menos uno o todos los polimorfos cristalinos de fusión más baja y menos de 20°C por debajo del punto de fusión de la forma cristalina de fusión más alta. Como se usa en el presente documento, "intervalo de fusión" se refiere al intervalo de temperatura que comienza en la temperatura en donde la forma cristalina particular del polímero comienza a fundirse y termina en el punto de fusión (T_m), el cual se incluye, de esa forma cristalina. El intervalo de fusión y el punto de fusión (T_m) de las formas cristalinas de un polímero pueden identificarse mediante diversas técnicas analíticas conocidas por los expertos en la técnica, tales como DSC y difracción de rayos X. Preferiblemente, el punto de fusión del polímero se identifica mediante difracción de rayos X.

En otras realizaciones, se desea que el tratamiento térmico se produzca dentro o por encima del intervalo de fusión de la segunda fase cristalina de punto de fusión más alto, pero por debajo de la forma cristalina de punto de fusión más alto. En algunas realizaciones, se desea que la temperatura de tratamiento térmico sea igual o superior al punto de fusión de la segunda fase cristalina de fusión más alta, y por debajo del punto de fusión de la forma cristalina de fusión más alta, siempre que, si la temperatura de tratamiento térmico sea demasiado próxima al punto de fusión de la fase cristalina de fusión más alto, el material se ablandará y se pegará. La temperatura del tratamiento térmico es inferior a 20°C por debajo de la T_m de la forma cristalina de mayor fusión. En algunas realizaciones, el tratamiento térmico se realiza a una temperatura dentro de los 15°C por debajo de la T_m de la forma cristalina de mayor fusión, y más preferiblemente entre 1°C y 10°C por debajo de la T_m de la forma cristalina de mayor fusión. En otras realizaciones, la temperatura del tratamiento térmico es inferior a 10°C o inferior a 5°C por debajo de la T_m de la forma cristalina de mayor fusión.

El polímero se mantiene y/o se somete a una o más temperaturas dentro de este intervalo durante un período de tiempo para aumentar y, en algunas realizaciones, maximizar la cantidad total de la forma cristalina de mayor fusión. En algunas realizaciones después del tratamiento térmico, la cantidad de la forma cristalina de mayor fusión en la composición es de al menos 40% o más en función del número total de cristales después del tratamiento térmico, en otras realizaciones la cantidad de la forma cristalina de mayor fusión es de al menos 90% o más en función del número total de cristales después del tratamiento térmico. En algunas realizaciones, se desea convertir todos los cristales (100%) en la forma cristalina de mayor fusión.

En otras realizaciones, el polímero se somete a este intervalo de temperatura para aumentar y, en algunas realizaciones, maximizar la temperatura de fusión del polímero. La cantidad de tiempo necesaria dependerá de cada polímero y será menor cuanto más cerca esté la temperatura del tratamiento térmico al punto de fusión de la forma cristalina de fusión más alta. Sin embargo, si la temperatura del tratamiento térmico está demasiado cerca de la T_m más alta, el polvo o los gránulos pueden fusionarse, provocando la posible necesidad de un procesamiento posterior de la composición polimérica para devolverla a su forma original.

El tratamiento térmico es particularmente útil para polímeros polimórficos semicristalinos o cristalizables, ya que las propiedades físicas de los polvos producidos a partir de estos polímeros tenderán a cambiar cuando se mantienen a temperaturas elevadas, cercanas o por encima de los puntos de fusión de algunas de las formas cristalinas. Por ejemplo, someter los polímeros polimórficos semicristalinos o cristalizables a temperaturas dentro o por encima de todo(s) el/los intervalo(s) de fusión de la(s) forma(s) cristalina(s) de fusión más baja y por debajo del punto de fusión de la forma cristalina de fusión más alta, el/los cristal(es) de fusión más baja se convertirá(n) al menos parcialmente en las formas cristalinas de mayor fusión. Estos cambios se traducen en variaciones en el procesamiento de los polvos y en las propiedades físicas y/o apariencia del artículo final.

Según la invención, la composición polimérica comprende una poliétercetona (PEKK) capaz de tener al menos dos formas cristalinas. Es posible que la PEKK sea inicialmente amorfa, pero al someterse a un tratamiento térmico, al menos una parte de la PEKK se convierte en al menos una forma cristalina, cuya forma es capaz de convertirse al menos en parte en una forma cristalina de mayor fusión. La etapa de tratamiento térmico es entonces capaz de aumentar el contenido de la forma cristalina de mayor fusión sometiendo la composición de polímero a una temperatura por debajo del punto de fusión de la forma cristalina de mayor fusión y dentro o por encima del intervalo de fusión de la(s) otra(s) forma(s) cristalina(s), durante un tiempo que aumenta el contenido de la forma cristalina de mayor fusión con respecto a la(s) otra(s) forma(s) cristalina(s) en la composición polimérica.

En algunas realizaciones, la forma cristalina de mayor fusión es la Forma I de poliétercetona y la(s) otra(s) forma(s) cristalina(s) es la Forma II de poliétercetona. En algunas realizaciones para PEKK que tiene una relación T:I de aproximadamente 60:40, la temperatura del tratamiento térmico puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 230°C a aproximadamente 300°C, y en otras realizaciones de aproximadamente 275°C a aproximadamente 290°C. En algunas realizaciones para PEKK que tiene una relación T:I de aproximadamente 80:20, la temperatura del tratamiento térmico puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 270°C a aproximadamente 375°C, y en otras realizaciones de aproximadamente 330°C a aproximadamente 370°C.

En otra realización más, se proporciona un procedimiento para aumentar el contenido de la Forma I de poliétercetona que incluye al menos la etapa de tratar térmicamente una composición polimérica que comprende la Forma II de poliétercetona a una temperatura dentro o por encima del intervalo de fusión de la Forma II de poliétercetona y por debajo del punto de fusión de la Forma I de la poliétercetona. En esta realización, de nuevo es posible que la poliétercetona de partida sea inicialmente amorfa, pero tras el

tratamiento térmico, al menos una parte de la poliétercetona se convierte en la Forma II. En algunas realizaciones después del tratamiento térmico, la cantidad de poliétercetona de la Forma I en la composición es de al menos el 40% o más en función del número total de cristales de PEKK después del tratamiento térmico, en otras realizaciones la cantidad de la Forma I es de al menos 90% o más en función del número total de cristales de PEKK después del tratamiento térmico. En algunas realizaciones, se desea convertir todos los cristales de PEKK (100%) a la Forma I.

Además de tratar los propios polímeros de poliétercetona polimórficos semicristalinos o cristalizables, la presente invención contempla el tratamiento térmico de mezclas de polímeros o materiales compuestos poliméricos. Por consiguiente, la composición polimérica que contiene polímeros de poliétercetona polimórficos semicristalinos o cristalizables también puede incluir uno o más polímeros, cargas, fibras u otros aditivos no polimórficos usados típicamente en dichas composiciones poliméricas. Dichos otros componentes, si están presentes, pueden estar en una cantidad de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 40% en peso en función del peso total de la composición. El procedimiento de tratamiento térmico de la invención tampoco se limita a composiciones poliméricas homogéneas. Las composiciones poliméricas heterogéneas, tales como materiales compuestos poliméricos, mezclas poliméricas y/o sistemas de carga también pueden beneficiarse de los procedimientos de tratamiento térmico de la presente invención.

El tratamiento térmico se puede realizar de muchas formas diferentes, como sabrá un experto en la técnica basándose en la presente descripción. El equipo de tratamiento térmico adecuado incluye, por ejemplo, hornos (tales como estáticos, continuos, por lotes, de convección), calentadores de lecho fluido o similares. En una realización, el polímero se puede tratar en un horno, en forma de polvo, gránulos, láminas u otras formas. Una ventaja del tratamiento térmico de gránulos, láminas u otras formas sólidas grandes es que cualquier aglomeración que pueda producirse es mínima. Entonces, si se desea, dichas formas poliméricas pueden someterse a trituración después del tratamiento térmico. En otra realización de la presente invención, se puede desear triturar la composición polimérica antes del tratamiento térmico, ya que la trituración puede producir cierto calentamiento puntual de la composición polimérica, y si esta temperatura excede el punto de fusión del o de los polímeros, la cristalinidad puede reducirse.

En otra realización, un polímero en polvo puede tratarse térmicamente en un lecho fluidizado. El uso de un lecho fluidizado potencia un calentamiento más uniforme en comparación con un horno convencional, y la agitación ayuda a prevenir la aglomeración durante el tratamiento térmico.

Propiedades de los polvos tratados

Cuando la relación T:I es relativamente baja, tal como 60:40, la velocidad de cristalización es tan lenta que los cristales no suelen formarse en los polímeros procesados en masa fundida a menos de que los materiales se sometan a un tratamiento térmico, o a recocido, manteniendo el polímero a una temperatura por encima de su temperatura de transición vítrea durante un período de tiempo. Por tanto, estos polímeros a menudo se denominan polímeros amorfos, aunque sean de naturaleza semicristalina. Un polímero amorfo, para los fines de esta invención, significa un polímero que no presenta una fase cristalina mediante difracción de rayos X. La calidad de polímero OXPEKK™-SP de PEKK disponible comercialmente es un ejemplo de una composición que puede ser inicialmente amorfa, pero tras el tratamiento térmico por encima de la temperatura de transición vítrea se vuelve parcialmente cristalina.

Para la poliétercetona OXPEKK™-SP, (T:I = 60:40), la T_g es de aproximadamente 155°C, mientras que la T_m del polimorfo de fusión más baja es de aproximadamente 272°C. La T_m del polimorfo de fusión más alta es de aproximadamente 297°C. El efecto sobre el tipo de cristales formados y la sensibilidad a la temperatura del tratamiento térmico se ilustra en la Tabla 1 para este polímero. El porcentaje de cristalinidad se maximiza esencialmente después de ocho horas de recocido a 196°C (40°C por encima de la T_g) pero hay poco o ningún cambio en la cantidad de cristales de alta fusión a estas temperaturas. Como se ilustra en la Tabla 1, la cantidad de cristales de alta temperatura comienza a cambiar cuando la temperatura del tratamiento térmico se acerca al punto de fusión de la forma de cristal de fusión más baja. La conversión a la forma de cristal de fusión más alta se maximiza esencialmente al 99% cuando la temperatura del tratamiento térmico está por encima del punto de fusión de la forma de cristal de fusión más baja.

Tabla 1 - Tipos de cristales por tratamiento térmico de un polímero semicristalino polimórfico

Tratamiento térmico del polímero OXPEKK™ SP (T _g = 155°C, T _{m1} = 273°C, T _{m2} = 297°C)						
Temperatura de tratamiento térmico (grados C, h)	ninguno	196, 8	ninguno	196, 8	260, 5	283,5
Porcentaje de cristalinidad por XRD	19	26	19	26	29	28
Porcentaje de cristales de alto punto de fusión por XRD	6,5	8,3	7,9	8,8	35	99

Si bien la presente invención es especialmente útil para las poli(aril éter cetonas) con velocidades de cristalización lentas tal como la poliétercetonaacetona OXPEKK-SP, el tratamiento también será útil en polímeros polimórficos más cristalinos tales como la OXPEKK-C o la poliétercetonaacetona OXPEKK CE de mayor Mw, teniendo ambas una relación T:I de aproximadamente 80:20. Estos polímeros de poliétercetonaacetona tienen mayores Tg y amplios intervalos de puntos de fusión debido a los múltiples cristalitas que están presentes. Normalmente, estos polímeros, con relaciones T:I de 80:20, muestran intervalos de fusión de aproximadamente 270°C a aproximadamente 375°C y un punto de fusión de aproximadamente 330°C a aproximadamente 370°C, y tienen unas Tg cerca de 160°C. Calentar a 20°C por encima de la temperatura de transición vítrea puede ayudar a desarrollar la cristalinidad total, pero no alterará significativamente los tipos de cristales ni reducirá significativamente el intervalo del punto de fusión. Estos efectos se proporcionan de forma más eficaz cuando las temperaturas de tratamiento térmico se diseñan para que estén dentro o por encima del intervalo de fusión del/de los polimorfo(s) de fusión más baja, pero por debajo del punto de fusión del polimorfo de fusión más alta, que es una realización de la presente invención.

Mediante el uso de los procedimientos de tratamiento térmico de la presente invención, los polvos mostrarán pocos cambios en las propiedades durante la aplicación, proporcionando así artículos o revestimientos más uniformes, a menudo con mejores propiedades físicas y proporcionarán tasas de uso más altas o pérdidas más bajas, y mejor reciclabilidad de los polvos. Por tanto, la presente invención puede ser útil en cualquier procedimiento en donde se utilicen polvos poliméricos semicristalinos o cristalizables a temperaturas elevadas, especialmente temperaturas que se acercan o se encuentran dentro de los puntos de fusión medidos de los cristalitas.

Los beneficios específicos de los polvos tratados térmicamente son una gestión superior del polvo en un lecho, con poca o ninguna formación de grumos; consistencia mejorada de las propiedades mecánicas en los ejes x, y, z en el lecho del procedimiento SLS; y excelente flujo por el interior de pequeños elementos de procedimientos de revestimiento en polvo o rotomoldeo. En el procedimiento SLS, los polvos obtenidos mediante el procedimiento de la invención proporcionan propiedades que son tridimensionales equivalentes. Aunque no es tan deseable, es posible realizar el tratamiento térmico durante el procedimiento SLS. En algunas realizaciones, el tratamiento térmico se realiza antes del procedimiento SLS.

Otra ventaja de usar los polvos tratados térmicamente de la presente invención es que pueden usarse temperaturas de lecho más bajas en los procedimientos SLS, haciendo que el polvo sea útil en una mayor variedad de máquinas y reduciendo el desgaste y el consumo de energía.

Usos

Ejemplos de aplicaciones que se benefician de un buen flujo de polvo a temperaturas elevadas son el rotomoldeo, la sinterización selectiva por láser y el revestimiento en polvo; aunque el uso de los polvos producidos en el procedimiento de tratamiento térmico de la invención no se limita a estas aplicaciones. Los polvos sometidos al tratamiento térmico serían útiles en cualquier aplicación donde se requiera un buen flujo, puntos de fusión definidos y durabilidad de los polvos. Sorprendentemente, se descubrió que estos polvos tratados térmicamente no sólo proporcionan mejores propiedades de polvo y un mejor aspecto de los artículos finales, sino que se pueden mejorar las propiedades físicas de las partes finales formadas a partir del polvo.

Las propiedades beneficiosas producidas por el procedimiento de tratamiento térmico variarán según la aplicación. Por ejemplo, en el rotomoldeo, el polvo se añade a un molde que tiene la forma exterior del producto hueco deseado. El molde gira constantemente en tres dimensiones mientras se calienta. El polvo de polímero se adhiere al molde calentado una vez que la temperatura del molde está por encima del punto de fusión del polímero, produciendo una capa de polímero relativamente uniforme sobre toda la superficie interior del molde, dando como resultado un objeto hueco de la misma forma que el molde. Para cubrir uniformemente el interior del molde, el polvo debe fluir por las diversas formas en el interior del molde. El flujo es particularmente importante cuando las dimensiones de los elementos superficiales del molde son pequeñas. En este caso, los polvos de polímero blandos y calientes pueden cerrar la entrada a los elementos y no llenar adecuadamente el molde.

Se pueden encontrar problemas similares en las aplicaciones de revestimiento en polvo, especialmente cuando el revestimiento se aplica utilizando un lecho fluidizado. En un tipo de operación de revestimiento en polvo, un recipiente del polímero en polvo se fluidiza y, en algunos casos, se calienta mediante una corriente de aire que entra en el fondo del lecho. Un artículo a revestir se calienta por encima del punto de fusión del polímero y se sumerge en el lecho fluidizado para formar un revestimiento uniforme sobre el artículo caliente. Para producir un revestimiento uniforme, el polvo debe tener un tamaño de partícula uniforme y debe fundirse y fluir uniformemente. Si bien el artículo caliente proporciona la mayor parte del calor necesario para permitir que el polvo se funda y fluya, en algunos casos puede ser beneficioso calentar también el lecho fluido para precalentar el polímero y no enfriar la parte calentada. En este caso, las partículas de plástico calientes pueden pegarse entre sí y producir grandes aglomerados que no fluyen bien y pueden no fundirse uniformemente, formando así defectos en el revestimiento. De manera similar, la acción del aire puede desgastar las partículas débiles y desarrollar partículas finas de polvo que se pueden expulsar del lecho o se pueden segregar en el lecho para formar revestimientos desiguales. Al tratar térmicamente los polvos, el intervalo de fusión de las partículas se puede estrechar y refinar de modo que las partículas de polvo se ablanden de manera uniforme y controlable y se fundan y fusionen dentro de un revestimiento uniforme. Además, el aumento de la

crystalinidad aumenta la resistencia de las partículas, de modo que es menos probable que se desgasten formando partículas más finas y se pierdan.

Para la sinterización selectiva por láser (SLS), se precalienta un lecho de polvo en la cámara de precalentamiento y luego se distribuye como una capa delgada en una cámara de sinterización donde se usa un láser para calentar partes específicas del lecho y sinterizar selectivamente parte del polvo en un patrón predeterminado. A continuación, se produce una segunda capa en el lecho y el material de la segunda capa se calienta de nuevo y se sinteriza selectivamente en un patrón. Al mismo tiempo, la segunda capa también se fusiona con la parte sinterizada de la primera capa. De esta manera, sucesivas capas y sinterizados pueden producir una pieza tridimensional que luego se retira del lecho de polvo no sinterizado. En esta aplicación, solo una pequeña parte, el 50% o incluso tan poco como el 10% de la energía total utilizada en el procedimiento, se sinteriza para convertirse en la parte utilizable. Por lo tanto, es muy beneficioso que el polvo sea reciclable nuevamente en el siguiente lecho. Por tanto, es beneficioso si el polvo se funde uniformemente para producir piezas con buen acabado superficial y no se aglomera en partículas grandes o se desgasta.

Los polvos con altas cantidades de cristallitos de alta fusión también pueden ser útiles en procedimientos estándar de sinterización a presión. En este tipo de procedimiento, el polvo de polímero tratado térmicamente puede colocarse en un molde y someterse a alta presión de modo que las regiones amorfas del polímero se fusionen. La cristallinidad de las piezas acabadas se puede someter luego a tratamientos térmicos tales como el procedimiento de recocido estándar o mediante el procedimiento mejorado descrito en este documento. Sin embargo, como se demostró anteriormente, si se usa un procedimiento de recocido típico, se puede aumentar la cristallinidad total pero no se maximizará la cantidad de polimorfos de alta fusión.

De las cuatro aplicaciones descritas anteriormente, la SLS y la sinterización a presión son únicas porque el procedimiento final típicamente no funde completamente el polímero. Por lo tanto, si el alto porcentaje de cristallinidad o el alto punto de fusión de los polimorfos cristallinos de mayor fusión no se desarrollan antes de la SLS o del procedimiento de sinterización a presión, es posible que no se desarrollen en absoluto o que el artículo terminado deba ser tratado térmicamente después de la SLS o procedimiento de sinterización a presión. Este procedimiento de tratamiento térmico posterior a la fabricación no solo agrega costes al procedimiento, sino que también puede provocar piezas defectuosas si los artículos se comban o deforman durante el tratamiento térmico. Ejemplos de artículos que pueden formarse a partir de la sinterización selectiva por láser se describen, por ejemplo, en el documento WO 2010/019463, cuya descripción se incorpora en su totalidad en el presente documento como referencia.

Creemos que este procedimiento y los materiales producidos por este procedimiento, además de las aplicaciones descritas anteriormente, también pueden ser útiles en otras aplicaciones no mencionadas. La descripción de estos procedimientos específicos no pretende limitar el uso de composiciones poliméricas tratadas térmicamente producidas según la presente invención.

Ejemplos

Para investigar más a fondo los hallazgos de la Tabla 1, los polvos y gránulos de poliétercetona OXPEKK™ SP, que tenían una relación T:I de 60:40, se trataron térmicamente a temperaturas de 200°C, 250°C y 285°C durante un tiempo que osciló entre 1 a 16 horas en horno de aire forzado.

Para determinar la morfología y cristallinidad, las muestras se analizaron por difracción de rayos X en geometría de haz paralelo theta-theta en una etapa estándar en las siguientes condiciones:

Corriente del tubo = 40 mA	Voltaje del tubo = 40 kV	Radiación Cu K-alfa
Rendija de divergencia = 1 mm	Analizador de rendija en paralelo (0,011°)	
Rango 2 theta = 5° - 80°	Tiempo de permanencia = 5 s	Tamaño de paso = 0,02°
Rendija de divergencia H = 10 mm	Óptica de haz paralelo	Rendijas de Soller = 5°
Rendija de dispersión = Rendija receptora = abierta		

La Tabla 2 muestra los resultados para los polvos de PEKK y la Tabla 3 muestra los resultados para los gránulos de PEKK. En ambas tablas, la Forma I se cuantifica por la intensidad de su plano cristallino principal de la celda unitaria principal, a saber (110). De manera similar, la cantidad de Forma II se cuantifica por la intensidad de su plano cristallino principal de la celda unitaria principal, a saber (020).

Tabla 2. Resultados de cristalinidad y polimorfismo para polvos PEKK tratados térmicamente

Ejemplo	Descripción del tratamiento térmico	Cristalinidad (%)	Polimorfo	Intensidades integradas de $I_{(020)}/I_{(110)}$	% est. de la Forma I (110)
	Control	27,8	solo II	NA	0
1	1 h 200 C	32,6	II + trazas de I	48	2,0
	2 h 200 C	32,3	II + trazas de I	36	2,7
	4 h 200 C	32,9	II + trazas de I	36	2,7
	8 h 200°C	33,4	II + trazas de I	35	2,8
	16 h 200 C	33,7	II + trazas de I	35	2,8
2	1 h 250 C	33,6	Principalmente II + I	7,1	12,3
	2 h 250 C	33,1	Principalmente II + I	7,4	11,9
	4 h 250 C	32,5	Principalmente II + I	7,5	11,7
	8 h 250 C	32,8	Principalmente II + I	7,0	11,5
	16 h 250 C	31,6	Principalmente II + I	7,4	11,9
3	1 h 285 C	19,7	solo I	NA	100,0
	2 h 285 C	22,2	solo I	NA	100,0
	4 h 285 C	22,3	solo I	NA	100,0
	8 h 285 C	22,9	solo I	NA	100,0
	16 h 285 C	23,6	solo I	NA	100,0

Tabla 3: Datos de cristalinidad y polimorfismo para gránulos de PEKK tratados térmicamente

Ejemplo	Descripción del tratamiento térmico	Cristalinidad (%)	Polimorfo	Intensidades integradas de $I_{(020)}/I_{(110)}$	% est. de la Forma I (110)
	Control	0,0	NA	NA	0
4	1 h 200 C	17,2	II + I	1,6	38,5
	2 h 200 C	21,4	II + I	1,1	47,6
	4 h 200 C	23,2	II + I	1,4	41,7
	8 h 200 C	22,6	II + I	1,3	43,5
	16 h 200 C	23,0	II + I	1,2	45,5

5	1 h 250 C	26,8	principalmente I + II	0,23	81,3
	2 h 250 C	26,3	principalmente I + II	0,21	82,6
	4 h 250 C	26,0	principalmente I + II	0,22	82,0
	8 h 250 C	27,1	principalmente I + II	0,23	81,3
	16 h 250 C	27,2	principalmente I + II	0,26	79,4
6	1 h 285 C	15,1	solo I	NA	100,0
	2 h 285 C	18,9	solo I	NA	100,0
	4 h 285 C	17,3	solo I	NA	100,0
	8 h 285 C	18,1	solo I	NA	100,0
	16 h 285 C	18,2	solo I	NA	100,0

Como se muestra en las tablas 2 y 3, los valores de cristalinidad de los polvos son más altos que los de los gránulos, independientemente de la temperatura de calentamiento. Como puede verse en la Tabla 3, los gránulos de partida son amorfos, pero la cristalinidad se recupera mediante tratamiento térmico. Los valores más altos de cristalinidad de los gránulos se obtienen después de un breve calentamiento a 250°C. El calentamiento adicional a 285°C da como resultado una disminución de la cristalinidad, en parte porque la Forma II se pierde a través de la transición polimórfica a la Forma I.

La cristalinidad aumenta en función del tiempo para una temperatura de 200°C y 285°C. La mayor parte del aumento de cristalinidad se observa después de solo 1 hora o 2 horas de tiempo de tratamiento térmico. La cristalinidad cambia poco después de 1 hora cuando la temperatura es de 250°C.

Quedan cantidades significativas de la Forma II después del tratamiento térmico a 200°C tanto para los polvos como para los gránulos. A 250°C, aumenta la cantidad de Forma I tanto en polvos como en gránulos. Cuando la temperatura se aumenta más a 285°C, las partes de cristal tanto de los polvos como de los gránulos se convierten completamente en la Forma I. Además, se observa un aumento del tamaño de los cristales tanto de la Forma I como de la Forma II a medida que aumenta la temperatura.

Los patrones de difracción de rayos X para los gránulos tratados térmicamente a 285°C durante 16 horas (Ejemplo 6) y el polvo de Control en la Tabla 2 y se muestran en las figuras 1 y 2 respectivamente. La Figura 1 ejemplifica un patrón de difracción de rayos X para la Forma I y la Figura 2 ejemplifica un patrón de difracción de rayos X para la Forma II.

Como se muestra en la Fig.1, PEKK Forma I (típico de la cristalización en estado fundido) tiene los siguientes picos característicos (ángulo de dispersión), expresados en grados 2θ, correspondientes a sus planos cristalográficos:

<u>(hkl)</u>	<u>2θ (grados)</u>
(110)	18,65
(111)	20,64
(200)	23,17
(211)	28,92

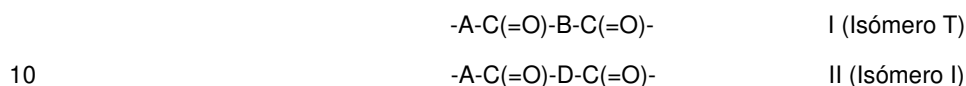
Como se muestra en la Fig.2, PEKK Forma II (típico de la cristalización del disolvente tiene los siguientes picos característicos (ángulo de dispersión), expresados en grados 2θ, correspondientes a sus planos cristalográficos:

ES 2 899 663 T3

<u>(hkl)</u>	<u>2θ (grados)</u>
(020)	15,62
(021)	17,93
(110)	22,70
(102)	27,74
(040)	31,53

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para tratar térmicamente una composición polimérica que comprende uno o más polímeros polimórficos de poliétercetonacetona semicristalinos o cristalizables, que comprende al menos la etapa de tratar térmicamente la composición polimérica a una temperatura que es inferior a 20°C por debajo del punto de fusión de la forma cristalina de fusión más alta y en o por encima del punto de fusión de la(s) otra(s) forma(s) cristalina(s), durante un tiempo que aumenta el contenido de la forma cristalina de fusión más alta con respecto a la(s) otra(s) forma(s) cristalina(s) en la composición polimérica, en donde la poliétercetonacetona comprende la repetición de unidades representadas mediante las fórmulas I y II:



donde A es un grupo p,p'-Ph-O-Ph-, Ph es un radical fenileno, B es p-fenileno y D es m-fenileno, en donde la relación de isómeros T:I está en el intervalo de 60/40 a 80/20.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además moler la composición polimérica tratada térmicamente para formar un polvo en donde la cristalinidad no se reduce y se forman partículas que tienen un tamaño medio de partícula en peso de entre 0,002 nm y 0,1 metros.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los polímeros polimórficos semicristalinos o cristalizables, antes del tratamiento térmico, están en forma de partículas que tienen un tamaño medio de partícula en peso de entre 0,002 nm y 0,1 metros.

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la temperatura del tratamiento térmico es inferior a 15°C por debajo del punto de fusión de la forma cristalina de fusión más alta.

5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la temperatura del tratamiento térmico es inferior a 10°C por debajo del punto de fusión de la forma cristalina de fusión más alta.

6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la temperatura del tratamiento térmico es inferior a 5°C por debajo del punto de fusión de la forma cristalina de fusión más alta.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de polímero comprende además uno o más de otros componentes seleccionados del grupo que consiste en polímero(s) no polimórfico(s), cargas y fibras.

8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la temperatura de tratamiento térmico varía de aproximadamente 230°C a aproximadamente 300°C.

9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la temperatura de tratamiento térmico varía de aproximadamente 270°C a aproximadamente 375°C.

10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición polimérica comprende poliétercetonacetona de Forma I, en donde la Forma I tiene mediante difracción de rayos X los siguientes picos característicos (ángulo de dispersión), expresados en grados 2θ, correspondientes a sus planos cristalográficos:

(hkl)	2θ (grados)
(110)	18,65
(111)	20,64
(200)	23,17
(211)	28,92.

11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde la composición polimérica comprende poliétercetonacetona de Forma II, en donde la Forma II tiene mediante difracción de rayos X los siguientes picos característicos (ángulo de dispersión), expresados en grados 2θ, correspondientes a sus planos cristalográficos:

(hkl)	2θ (grados)
(020)	15,62
(021)	17,93

(110)	22,70
(102)	27,74
(040)	31,53.

12. Una composición en polvo tratada térmicamente, obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

5 13. La composición de polímero tratada térmicamente de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizada por que contiene 40% o más de la forma cristalina de mayor fusión en función del número total de cristales en los polímeros de poliétercetonacetona.

14. La composición de polímero tratada térmicamente de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizada por que contiene 90% o más de la forma cristalina de mayor fusión en función del número total de cristales en los polímeros de poliétercetonacetona.

10 15. La composición polimérica tratada térmicamente de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la forma cristalina de poliétercetonacetona de mayor fusión presenta un patrón de difracción de rayos X en polvo que tiene los siguientes picos característicos (ángulo de dispersión, 2θ), correspondientes a sus planos cristalográficos:

(hkl)	2θ (grados)
(110)	18,65
(111)	20,64
(200)	23,17
(211)	28,92.

16. Uso de la composición en polvo tratada térmicamente de acuerdo con la reivindicación 12, para la fabricación de un artículo o de un revestimiento sobre un artículo.

15 17. Uso de la composición en polvo tratada térmicamente de acuerdo con la reivindicación 12, mediante sinterización selectiva por láser, rotomoldeo o revestimiento en polvo.

18. Uso de la composición en polvo tratada térmicamente de acuerdo con la reivindicación 12, mediante sinterización por láser.

FIG. 1

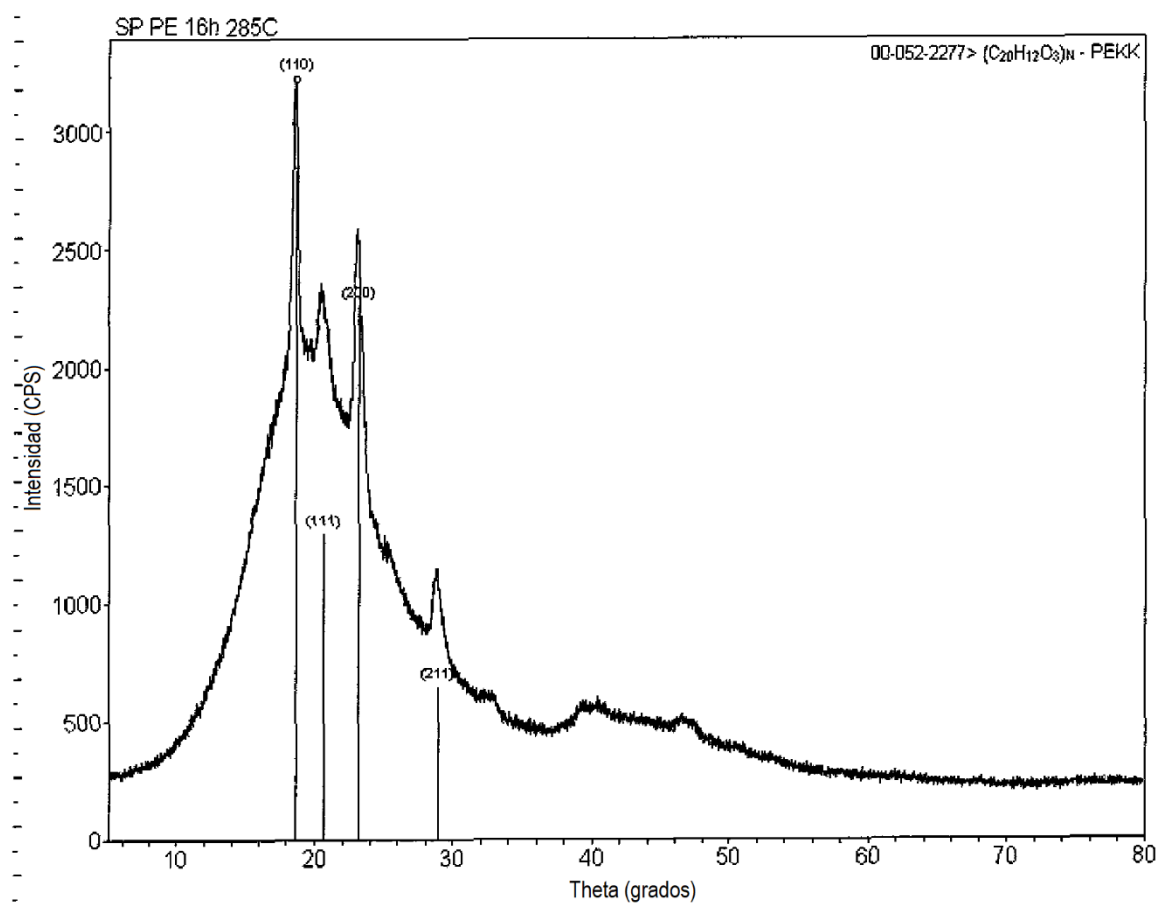


FIG. 2

