

R U
2 6 7 7 6 6 6 C 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19)

RU

(11)

2 677 666

⁽¹³⁾ C2

(51) МПК

C08L 71/00 (2006.01)

C08L 71/10 (2006.01)

C08K 5/04 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 71/00 (2018.02); C08L 71/10 (2018.02); C08K 5/04 (2018.02)

(21)(22) Заявка: 2017115887, 09.10.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.10.2015

Дата регистрации:
18.01.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
22.10.2014 FR 1460158

(43) Дата публикации заявки: 23.11.2018 Бюл. №
33

(45) Опубликовано: 18.01.2019 Бюл. № 2

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 22.05.2017

(86) Заявка РСТ:
EP 2015/073349 (09.10.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2016/062558 (28.04.2016)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ПАСКАЛЬ Жером (FR),
ОДРИ Ришар (FR),
БРЮЛЬ Бенуа (FR)

(73) Патентообладатель(и):
АРКЕМА ФРАНС (FR)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Wu Wang et al. "Dinamic Study of
Crystallization- and Melting-Induced Phase
Separation in PEEK/PEKK Blends",
Macromolecules, 30, pp.4544-4550. WO 2010/
107976 A1, 23.09.2010. RU 2498901 C2,
20.11.2013.

**(54) КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(АРИЛЕНЭФИРКЕТОНА), ИМЕЮЩАЯ УЛУЧШЕННЫЕ
СВОЙСТВА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области поли(ариленэфиркетонов). Описана композиция для получения деталей на основе одного из следующих полимеров: поли(эфирэфиркетон) (ПЭЭК), поли(эфиркетон) (ПЭК) или поли(эфиркетонэфиркетонкетон) (ПЭКЭКК), и содержащая поли(эфиркетонкетон) (ПЭКК), отличающаяся тем, что поли(эфиркетонкетон) (ПЭКК) содержит смесь терефталевых и изофталевых звеньев, причем массовый процент

терефталевых звеньев по отношению к сумме терефталевых и изофталевых звеньев составляет от 55 до 85%, включая граничные значения, и предпочтительно от 55 до 70%, и указанная композиция содержит от 1 до 40%, включая граничные значения, предпочтительно от 5 до 40% и еще более предпочтительно от 10 до 30% масс. ПЭКК по отношению к общей массе композиции. Также описана деталь, изготовленная из указанной выше композиции с

R U
2 6 7 7 6 6 6 C 2

помощью способа, выбранного из лазерного спекания, формования, литьевого формования или экструзии. Также описан способ улучшения предела текучести и/или относительного удлинения при разрыве композиции на основе одного из следующих полимеров: поли(эфирэфиркетон) (ПЭЭК), поли(эфиркетон) (ПЭК) или поли(эфиркетонэфиркетонкетон) (ПЭКЭКК), и указанный способ включает введение ПЭКК в указанную композицию, при этом указанный способ отличается тем, что ПЭКК содержит смесь терефталевых и изофталевых звеньев, причем массовый процент терефталевых звеньев по отношению к сумме терефталевых и изофталевых звеньев составляет от 55 до 85%, включая

границные значения, и предпочтительно от 55 до 70%, и указанная композиция содержит от 1 до 40%, включая граничные значения, предпочтительно от 5 до 40% и еще более предпочтительно от 10 до 30% масс. ПЭКК по отношению к общей массе композиции. Технический результат – получение композиции для образования деталей, которые проявляют значительное снижение внутренних напряжений, так что можно обойтись без дополнительной стадии последующего отжига, которые не деформированы и обладают улучшенными механическими свойствами. 3 н. и 3 з.п. ф-лы, 2 ил., 5 табл., 2 пр.

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19)

RU

(11)

2 677 666

⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.

C08L 71/00 (2006.01)

C08L 71/10 (2006.01)

C08K 5/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C08L 71/00 (2018.02); *C08L 71/10* (2018.02); *C08K 5/04* (2018.02)

(21)(22) Application: 2017115887, 09.10.2015

(24) Effective date for property rights:
09.10.2015

Registration date:
18.01.2019

Priority:

(30) Convention priority:
22.10.2014 FR 1460158

(43) Application published: 23.11.2018 Bull. № 33

(45) Date of publication: 18.01.2019 Bull. № 2

(85) Commencement of national phase: 22.05.2017

(86) PCT application:
EP 2015/073349 (09.10.2015)

(87) PCT publication:
WO 2016/062558 (28.04.2016)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

PASCAL, Jerome (FR),
AUDRY, Richard (FR),
BRULE, Benoit (FR)

(73) Proprietor(s):

ARKEMA FRANCE (FR)

R U 2 6 7 7 6 6 6 C 2

(54) COMPOSITION ON BASIS OF POLY(ARYLENE ETHER KETONES) WITH IMPROVED PROPERTIES

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry.

SUBSTANCE: invention relates to the field of poly(arylene ether ketones). Composition for the preparation of parts based on one of the following polymers is described: poly(ether ether ketone) (PEEK), poly(ether ketone) (PEK) or poly(ether ketone ether ketone) (PEKEKK), and containing poly(ether ketone ether ketone) (PEKK), characterized in that poly(ether ketone ether ketone) (PEKK) contains a mixture of terephthalic and isophthalic links, the mass percentage of terephthalic units in relation to the sum of terephthalic and isophthalic units ranges from 55 to 85 %, including boundary values, and preferably from 55 to 70 %, and this composition contains from 1 to 40 %, including

boundary values, preferably from 5 to 40 % and even more preferably from 10 to 30 % of the mass. PEKK relative to the total weight of the composition. Part is also described made of the above composition using a method, selected from laser sintering, molding, injection molding, or extrusion. Method of improving the yield strength is also described and/or relative elongation at break of the composition based on one of the following polymers: poly(ether ether ketone) (PEEK), poly(ether ketone) (PEK) or poly(ether ketone ether ketone) (PEKEKK), and the method includes the introduction of PEKK in the specified composition, this method is characterized in that the PEKK contains a mixture of terephthalic and isophthalic units, the mass percentage

R U 2 6 7 7 6 6 6 C 2

of terephthalic units in relation to the sum of terephthalic units and isophthalic units range from 55 to 85 %, including boundary values, and preferably from 55 to 70 %, and this composition contains from 1 to 40 %, including boundary values, preferably from 5 to 40 % and even more preferably from 10 to 30 % of the mass. PEKK relative to the total weight of the composition.

EFFECT: technical result is to obtain a composition for the formation of parts that exhibit a significant reduction in internal stresses, so that it is possible to do without an additional stage of subsequent annealing, which are not deformed and possess improved mechanical properties.

6 cl, 2 dwg, 2 ex, 5 tbl

R U 2 6 7 7 6 6 6 C 2

[0001] Изобретение относится к области поли(ариленэфиркетонов) и в частности к композициям на основе поли(эфирэфиркетона) (обозначаемого ПЭЭК (PEEK) в связи с описанием).

[0002] В частности изобретение относится к композиции на основе поли

5 (эфирэфиркетона) (ПЭЭК), обладающей улучшенными свойствами, а также к способу улучшения, по меньшей мере, одного свойства композиции на основе ПЭЭК. Композиция в соответствии с изобретением в частности проявляет медленную скорость кристаллизации и, с другой стороны, более хорошие механические свойства.

Уровень техники

10 [0003] Поли(ариленэфиркетоны) (ПАЭК (PAEK)) представляют собой высоко эффективные материалы с улучшенными термомеханическими свойствами. Они состоят из ароматических ядер, связанных через атом кислорода (простой эфирный) и/или через карбонильную группу (кето-группу). Их свойства зависят главным образом от соотношения эфир/кетон. В предыдущих сокращениях «Э» (E) означает простую 15 эфирную функциональную группу и «К» (K) означает функциональную кето-группу. На всем протяжении документа эти сокращения используются вместо обычных названий для обозначения соединений, к которым они относятся.

20 [0004] Поли(ариленэфиркетоны) используют в областях применения, регламентирующих температуру и/или механические нагрузки, фактически даже химические стрессы. Эти полимеры встречаются в таких разнообразных областях, как аeronautika, морские буровые операции или медицинские имплантаты. Они могут быть переработаны путем формования, экструзии, прессования, прядения или также лазерного спекания.

25 [0005] Из семейства ПАЭК поли(эфирэфиркетон) (ПЭЭК) используют в частности в контексте вышеупомянутых вариантов применения. Однако ПЭЭК обладает недостатком очень быстрой кристаллизации, что может вызывать большие внутренние напряжения в изготовленных деталях на основе этого материала во время их охлаждения. В некоторых случаях, таких как ПЭЭК-покрытия металлических деталей, или в случае объемных деталей из ПЭЭК, такие внутренние напряжения могут привести 30 к растрескиванию материала. Как правило, необходима последующая стадия отжига с последующим медленным охлаждением, чтобы убрать или, по меньшей мере, уменьшить такие внутренние напряжения. По существу, такая стадия оказывается длительной и, следовательно, влечет за собой немалые дополнительные расходы для деталей, произведенных таким способом.

35 [0006] Кроме того, в конкретном случае лазерного спекания быстрая кинетика кристаллизации может привести к деформации детали. Такая деформация также известна как «скручивание». Следовательно, в этом случае геометрия детали не является оптимальной.

40 [0007] И, наконец, даже если ПЭЭК уже имеют хорошие механические свойства, может быть полезно в случае некоторых областей применения дополнительно улучшить механические свойства объектов, полученных с помощью разных типов способов, таких как формование, литье под давлением, экструзия или лазерное спекание. Таким образом, может быть полезно повысить предел текучести, чтобы иметь возможность работать с материалом на основе ПЭЭК при более высоких напряжениях, не деформируя 45 его不可逆но, но, однако, не вызывая ухудшения других механических свойств, таких как, например, относительное удлинение при разрыве. Это происходит вследствие того, что увеличение предела текучести обычно может быть равноценено уменьшению значения относительного удлинения при разрыве материала. Действительно, в случае некоторых

вариантов применения может быть важным сохранение пластичного материала с высоким относительным удлинением при разрыве. Таким образом, правило, рекомендуется находить компромисс между относительным удлинением при разрыве и пределом текучести, чтобы иметь пластичный материал, проявляющий механические

5 свойства, приемлемые для варианта применения, для которого он предназначен.

[0008] Полимерный сплав, содержащий от 60 до 98% масс. полукристаллического ПАЭК и от 40 до 2% масс. аморфного ПАЭК, известен из патента США № 5342664. Такой сплав проявляет более высокие относительное удлинение при разрыве и приведенную вязкость по сравнению с одним ПАЭК. Однако в этом документе не

10 говорится о скорости кристаллизации, которая создает проблемы деформации деталей или требует длительной и дорогостоящей стадии последующего отжига, чтобы устранить внутренние напряжения, которые проявились в детали в результате кинетики чрезмерно быстрой кристаллизации. И не упоминается о пределе текучести сплава.

[0009] В статье под названием «Blends of two PAEK» («Смеси двух ПАЭК»), которая

15 имеется в обзоре POLYMER, 1988, Vol. 29, June, pp. 1017-1020, описано получение сплава на основе ПЭЭК и ПЭК (РЕК), двух полимеров семейства ПАЭК, которые оба имеют отличительным признаком быструю кристаллизацию. Данная статья изучает кристаллизацию двух компонентов сплава и их поведение. С другой стороны, в этом документе не исследуется ни скорость кристаллизации и ее влияние на возникновение

20 внутренних напряжений и деформаций полученных деталей, ни механические свойства сплава.

[0010] В статье под названием «Dynamic study of crystallization and melting-induced phase separation in PEEK/PEKK blends», Journal of the American Chemical Society, 1997, 30, pp. 4544-4550, («Динамическое исследование кристаллизации и индуцированного плавлением фазового разделения в смесях ПЭЭК/ПЭКК») описан сплав ПЭЭК и ПЭКК, в котором отношение Т/И терефталевых звеньев (Т) к изофталевым звеньям (И) составляет 30/70. Этот документ демонстрирует, что введение 30/70 ПЭКК в ПЭЭК в массовых долях, равных 50/50, делает возможным замедление кристаллизации ПЭЭК в результате взаимодиффузии двух компонентов сплава. В этом документе механические свойства

30 такого сплава не изучены.

Техническая задача

[0011] Таким образом, цель изобретения состоит в том, чтобы преодолеть, по меньшей мере, один из недостатков предшествующего уровня техники. В частности, целью изобретения является разработка композиции на основе ПЭЭК, по меньшей мере, одно

35 свойство которой улучшено, и способа улучшения, по меньшей мере, одного свойства такой композиции на основе ПЭЭК, с тем чтобы сделать возможным получение деталей из такой композиции, которые проявляют значительное снижение внутренних напряжений, так что можно обойтись без дополнительной стадии последующего отжига, которые не деформированы и которые обладают улучшенными механическими

40 свойствами.

Краткое описание изобретения

[0012] Неожиданно обнаружено, что композиция на основе поли(эфирэфиркетона) (ПЭЭК), содержащая поли(эфиркетонкетон) (ПЭКК), отличающаяся тем, что поли(эфиркетонкетон) (ПЭКК) состоит из смеси терефталевых и изофталевых звеньев,

45 причем массовый процент терефталевых звеньев по отношению к сумме терефталевых и изофталевых звеньев составляет от 55 до 85%, включая граничные значения, и предпочтительно от 55 до 70%, и указанная композиция, содержащая от 1 до 40%, включая граничные значения, предпочтительно от 5 до 40% и еще более

предпочтительно от 10 до 30% масс. ПЭКК по отношению к общей массе композиции, проявляет не только замедление кинетики кристаллизации в сравнении с композицией чистого ПЭЭК, но также показывает положительный эффект относительно двух, как правило, антагонистических, механических свойств, поскольку как предел текучести,

5 так относительное удлинение при разрыве повышаются по сравнению с чистым ПЭЭК.

[0013] В соответствии с другими необязательными характеристиками композиции:

- ПЭЭК может быть заменен на ПЭК или ПЭКЭКК (РЕКЕКК),

- ПЭКК может представлять собой смесь ПЭКК, причем каждый ПЭКК показывает массовый процент терефталевых звеньев по отношению к сумме терефталевых и

10 изофталевых звеньев от 55 до 85%, включая граничные значения, и предпочтительно от 55 до 70%,

- композиция дополнительно содержит, по меньшей мере, один наполнитель и/или, по меньшей мере, одну добавку,

- массовая доля ПЭЭК в композиции составляет от 60 до 99%, включая граничные

15 значения, предпочтительно от 60 до 95% и еще более предпочтительно от 70 до 90% по отношению к общей массе композиции.

[0014] Еще одним объектом изобретения является способ улучшения, по меньшей мере, одного свойства композиции на основе ПЭЭК, причем указанный способ включает введение ПЭКК в указанную композицию на основе ПЭЭК, и указанный способ

20 отличается тем, что ПЭКК состоит из смеси терефталевых и изофталевых звеньев, причем массовый процент терефталевых звеньев по отношению к сумме терефталевых и изофталевых звеньев составляет от 55 до 85%, включая граничные значения, и предпочтительно от 55 до 70%, и тем, что ПЭКК вводят в указанную композицию в долях от 1 и 40%, включая граничные значения, предпочтительно от 5 до 40% и еще

25 более предпочтительно от 10 до 30% масс. по отношению к общей массе композиции.

[0015] И, наконец, изобретение относится к объекту, изготовленному из композиции, описанной выше, по технологии, выбранной из лазерного спекания, формования, литья под давлением или экструзии.

[0016] Другие преимущества и характеристики изобретения будут очевидны при

30 чтении следующего описания, приведенного в виде иллюстративного и

неограничивающего примера со ссылкой на прилагаемые чертежи, которые показывают:

ФИГ. 1, изменение теплового потока семи композиций на основе ПЭЭК в зависимости от температуры,

ФИГ. 2, изменение степени кристаллизации четырех композиций на основе ПЭЭК

35 относительно времени.

Описание изобретения

[0017] Композиция, которая является объектом изобретения, основана на ПЭЭК.

Составляющий компонент ПЭЭК матрицы композиции также может быть заменен на ПЭК или ПЭКЭКК. В используемых сокращениях «Э» означает простую эфирную

40 функциональную группу и «К» означает функциональную кето-группу.

[0018] Присутствие ПЭКК, обладающего терефталевыми и изофталевыми звеньями, в композиции на основе ПЭЭК делает возможным замедление кинетики кристаллизации ПЭЭК, и, следовательно, ограничение внутренних напряжений, которые могут привести к растрескиванию во время охлаждения материала, и получение недеформированных 45 деталей, геометрия которых соответствует ожиданиям. Терефталевые и изофталевые звенья, как подразумевается, означают формулу терефталевой кислоты и изофталевой кислоты соответственно.

[0019] Предпочтительно ПЭКК, введенный в композицию на основе ПЭЭК, содержит

массовый процент терефталевых звеньев по отношению к сумме терефталевых и изофталевых звеньев от 55 до 85%, включая граничные значения, еще более предпочтительно от 55 до 70% и также более предпочтительно порядка 60%. Такой ПЭКК с приблизительно 60% терефталевых звеньев представляет собой материал, 5 проявляющий очень медленную кристаллизацию, обычно 20 минут во время изотермической кристаллизации при температурах между 240 и 260°C, и показывающий температуру стеклования T_{ct} порядка 160°C и температуру плавления порядка 305°C.

[0020] В частности, изменение долей терефталевых и изофталевых звеньев ПЭКК в пределах указанного интервала долей делает возможной корректировку указанной 10 кинетики кристаллизации ПЭЭК. Кинетики кристаллизации изучают либо при неизотермических условиях, то есть во время охлаждения за счет температурного градиента, либо в изотермических условиях, то есть степень кристаллизации контролируют при данной температуре. В случае исследования кристаллизации при 15 неизотермических условиях чем ниже температура кристаллизации, тем медленнее кинетика кристаллизации. Таким образом, можно получить ряд композиции на основе ПЭЭК и на основе ПЭКК, для которых для каждой композиции скорость кристаллизации известна и корректируется с учетом последующего применения указанных композиций.

[0021] Предпочтительно композиция содержит от 60 до 99%, включая граничные 20 значения, предпочтительно от 60 до 95% и еще более предпочтительно от 70 до 90% масс. ПЭЭК по отношению к общей массе композиции, и от 1 до 40%, включая граничные значения, предпочтительно от 5 до 40% и еще более предпочтительно от 10 до 30% масс. ПЭКК по отношению к общей массе композиции.

[0022] Такая композиция преимущественно позволяет улучшить два, как правило, 25 антагонистичных, механических свойства ПЭЭК. Это имеет место вследствие того, что добавление ПЭКК, содержащего терефталевые и изофталевые звенья в указанных долях, с массовым процентом от 1 до 40%, предпочтительно от 5 до 40% и еще более предпочтительно от 10 до 30% по отношению к общей массе композиции делает возможным получение прироста от 5 до 15% предела текучести и относительного удлинения при разрыве, улучшенных с коэффициентом, который может доходить до 30 3.

[0023] Композиция может дополнительно включать одну или несколько добавок или содержать различные соединения, такие как наполнители, в частности 35 неорганические наполнители, такие как сажа, нанотрубки, короткие (стеклянные или углеродные) волокна, длинные волокна, измельченные или неизмельченные волокна, стабилизирующие агенты (свето-, в частности УФ-, и тепло-стабилизирующие агенты), способствующие скольжению вещества, такие как диоксид кремния, или также оптические отбелители, красители, пигменты, или комбинацию таких наполнителей и/или добавок.

[0024] Композиция, которая только что описана, состоит из матрицы на основе 40 ПЭЭК. В альтернативной форме матрица ПЭЭК может быть заменена на матрицу ПЭК или ПЭКЭКК.

[0025] Кроме того, ПЭКК, введенный в композицию на основе ПЭЭК, или в композицию на основе ПЭК или ПЭКЭКК, может представлять собой смесь ПЭКК, 45 при условии, что каждый ПЭКК показывает массовый процент терефталевых звеньев по отношению к сумме терефталевых и изофталевых звеньев от 55 до 85%, предпочтительно от 55 до 70% и еще более предпочтительно порядка 60%.

[0026] Кроме того, изобретение относится к способу улучшения, по меньшей мере, одного свойства композиции на основе ПЭЭК, и указанный способ состоит во введении

ПЭКК в указанную композицию на основе ПЭЭК. Введенный ПЭКК содержит смесь терефталевых и изофтальевых звеньев, причем массовый процент терефталевых звеньев по отношению к сумме терефталевых и изофтальевых звеньев составляет от 55 до 85%, предпочтительно от 55 до 70% и еще более предпочтительно порядка 60%.

5 Предпочтительно, чтобы ПЭКК был введен в указанную композицию волях от 1 до 40%, предпочтительно от 5 до 40% и еще более предпочтительно от 10 до 30% масс. относительно общей массы композиции.

[0027] Такое введение ПЭКК в композицию на основе ПЭЭК дает возможность не только корректировать кинетику кристаллизации ПЭЭК, но также улучшает два

10 механических свойства ПЭЭК, которые, как правило, антагонистичны, а именно: предел текучести и относительное удлинение при разрыве.

[0028] Композиция на основе ПЭЭК и на основе ПЭКК, которая определена выше, может быть получена любым известным способом, который позволяет получать однородную смесь, содержащую композицию в соответствии с изобретением и

15 необязательно другие добавки, наполнители или другие полимеры. Такой способ может быть выбран из экструзии расплава, прессования или же методов смешения, например, с использованием вальцовой мельницы.

[0029] В частности, композицию в соответствии с изобретением получают путем смешения в расплаве всех ее компонентов, особенно «прямым» способом.

20 [0030] В случае лазерного спекания композиция также может быть получена путем сухого смешения порошков.

[0031] Предпочтительно композиция может быть получена в форме гранул путем компаундирования на устройстве, известном специалисту в данной области техники, таком как двухшнековый экструдер, в замесочная машина или закрытый смеситель.

25 [0032] Полученная таким путем композиция впоследствии может быть преобразована для последующей переработки или применения, известных специалисту в данной области техники, с использованием устройств, таких как литьевая машина, экструдер и т.п.

[0033] В способе получения композиции в соответствии с изобретением также можно использовать двухшнековый экструдер, питающий без промежуточного гранулирования 30 литьевую машину или экструдер, в соответствии с технологической схемой расположения, известной специалисту в данной области техники.

[0034] Начиная от полученной композиции, которая может представлять собой либо гранулы, либо порошки, можно производить различные объекты с помощью технологии, например, лазерного спекания, или литья под давлением, или экструзии.

35 [0035] Следующие примеры иллюстрируют объем изобретения, но не подразумевают его ограничение.

Пример 1: Компаундирование нескольких композиций, имеющих разные рецептуры

[0036] Компаундирование представляет собой процесс, который дает возможность получать смесь путем плавления пластиков, и/или добавок, и/или наполнителей.

40 [0037] Для производства каждой композиции исходные материалы, которые представлены в форме гранул, помещают в двухшнековый экструдер однонаправленного вращения. Зону питания экструдера нагревают до температуры порядка 300°C.

[0038] Смешение материалов происходит в условиях плавления при температуре порядка 360°C, при скорости вращения 300 об/мин и при производительности 2,5 кг/

45 час.

[0039] Различные композиции, которые произведены путем компаундирования с целью сравнения, все содержат ПЭЭК и ПЭКК в разных массовых долях. ПЭКК, введенный в композицию, представляет собой ПЭКК, содержащий терефталевые (Т)

и изофталевые (И) звенья, отношение Т/И которых равно 60/40. Используют два разных сорта ПЭКК. Эти два сорта содержат одинаковые доли терефталевых звеньев. Они отличаются друг от друга по существу их вязкостью. То есть, первый ПЭКК, обозначаемый К1 в таблицах I и II ниже и продаваемый компанией Arkema под

5 коммерческим наименованием Kepstan® 6001, имеет приведенную вязкость 0,95 дL/g, тогда как второй ПЭКК, который обозначен К3 в таблице I ниже и продается компанией Arkema под коммерческим наименованием Kepstan® 6003, имеет приведенную вязкость 0,82 дL/g. Приведенную вязкость измеряют в соответствии со стандартом ISO 307 при 25°C в растворе в 96%-ной серной кислоте.

10 [0040] В этих сравнительных примерах массовые доли ПЭКК в композиции варьируют от 10 до 30% от общей массы композиции в случае таблицы I и от 5 до 50% в случае таблицы II. Композиции на основе ПЭЭК и на основе ПЭКК предназначены для сравнения с контрольной композицией, обозначенной КК (СС) (таблица I), содержащей только чистый ПЭЭК, продаваемый компанией Victrex под коммерческим
15 наименованием Victrex 450G, и обозначенной КТ (СТ) (таблица II), состоящей только из чистого ПЭЭК, продаваемого компанией Victrex под коммерческим наименованием Victrex 150G.

20 [0041] Разные произведенные композиции объединены в таблицах I и II ниже. Количество различных составляющих компонентов композиции, то есть ПЭЭК и ПЭКК,
выражены в массовых процентах по отношению к общей массе композиции.

Таблица I

	КК	К1	К2	К3	К4	К5	К6
ПЭЭК 450G	100%	90%	80%	70%	90%	80%	70%
ПЭКК (К1)		10%	20%	30%			
ПЭКК (К3)					10%	20%	30%

Таблица II

	КТ	К1а	К2а	К3а	К4а	К5а
ПЭЭК 150G	100%	95%	90%	80%	70%	50%
ПЭКК (К1)		5%	10%	20%	30%	50%

Пример 2: Исследование кинетики кристаллизации композиций, полученных в результате способа компаундирования примера 1

30 [0042] Исследование кристаллизации проводят на контрольном образце ПЭЭК, обозначенном КК в таблице I выше, и на шести образцах композиций, обозначенных К1-К6 в таблице I выше.

35 [0043] Исследование кристаллизации проводят с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, обозначаемой ДСК (DSC). ДСК представляет собой метод термического анализа, который позволяет измерить различия в теплообмене между образцом для анализа и справочным образцом.

40 [0044] Для проведения исследования такой кристаллизации используют прибор Q2000 от компании TA Instruments. Исследование проводят при неизотермических и изотермических условиях кристаллизации.

Неизотермическая кристаллизация

45 [0045] Протокол ДСК при неизотермических условиях на различных образцах КК и К1-К6, полученных в примере 1, включает в первом этапе стабилизацию температуры при 20°C. Температуру затем постепенно повышают с градиентом 20°C в минуту до 400°C, а затем снова постепенно понижают до 20°C с обратным градиентом 20°C в минуту.

[0046] Кристаллизацию изучают во время стадии охлаждения. Тепловой поток измеряют в виде функции температуры и изучают кривую, показывающую изменение теплового потока как функцию температуры для каждой изучаемой композиции. Такие кривые представлены на фигуре 1. Затем определяют температуру кристаллизации, обозначаемую T_{kp} и выраженную в градусах Цельсия, для каждой композиции путем проецирования максимума соответствующей кривой на ось абсцисс. Такое определение проводят непосредственно с помощью используемого оборудования ДСК.

[0047] Температуры кристаллизации T_{kp} для каждого анализируемого образца объединены ниже в таблице II.

Таблица II

Композиция	T_{kp} (°C)
КК	291,3
К1	289,1
К2	288,0
К3	286,6
К4	289,1
К5	287,7
К6	286,7

[0048] Кривая контрольной композиции КК (чистого ПЭЭК), которая не включает ПЭКК, представляет собой кривую, расположенную самой крайней справа на графике на фигуре 1. Эта контрольная композиция проявляет температуру кристаллизации T_{kp} -КК, которая является самой высокой и равна 291,3°C.

[0049] Эти кривые показывают, что чем выше массовая доля ПЭКК в композиции, тем ниже температура кристаллизации и, следовательно, тем больше задерживается кристаллизация. Добавление ПЭКК к ПЭЭК в соответствии с изобретением, таким образом, дает возможность отложить кристаллизацию ПЭЭК.

Изотермическая кристаллизация

[0050] ДСК при изотермических условиях проводят для образца контрольной композиции КК и образцов композиций К1, К2 и К3 соответственно, содержащих 10%, 20% и 30% масс. ПЭКК. Протокол изотермической ДСК включает следующие три стадии: первая стадия включает на первом этапе стабилизацию температуры при 20°C, затем вторая стадия включает постепенное повышение температуры с градиентом 20°C в минуту до 400°C. Наконец, температуру понижают от 400 до 315°C с градиентом 20°C в минуту, а затем температуру стабилизируют при 315°C в течение одного часа.

[0051] В течение часа стабилизации температуры при 315°C измеряют массовые доли кристаллизованного ПЭЭК в виде функции времени t. Измерения проводят на композициях К1, К2 и К3 в сравнении с контрольной композицией КК. Четыре полученные кривые представлены на графике фигуры 2.

[0052] Из кривой, соответствующей контрольному образцу КК, следует, что полупериод кристаллизации составляет приблизительно 6 минут. Полупериод кристаллизации полимера означает время, необходимое для кристаллизации 50% этого полимера. На кривых фигуры 2 полупериод определяют путем установления положения при значении 50% по оси ординат (% кристаллизованного ПЭЭК) и проецирования этого значения на ось абсцисс (время).

[0053] Кривая, соответствующая композиции К3, смешена вправо приблизительно на 4 минуты относительно кривой контрольной композиции КК. Полупериод кристаллизации на этой кривой составляет приблизительно 10 минут. Кривые,

соответствующие композициям К1 и К2, смещены вправо приблизительно на 3 минуты относительно кривой контрольной композиции КК, при этом полупериод кристаллизации композиции К1 составляет приблизительно 9 минут и полупериод кристаллизации композиции К2 составляет фактически 10 минут.

- 5 [0054] Из этих кривых следует, что задержка кристаллизации неожиданно не пропорциональна содержанию ПЭКК, введенного в композицию. Вопреки тому, что можно было бы ожидать, изменение кинетики кристаллизации не является линейным в виде функции содержания ПЭКК, введенного в композицию. Следовательно, предпочтительно вводить ПЭКК в количестве меньше чем или равном 40% масс.
- 10 относительно общей массы композиции, чтобы предотвратить возникновение явления разделения фаз в композиции.

- [0055] Добавление ПЭКК в пропорции от 1 до 40% масс., предпочтительно от 5 до 40% масс. и еще более предпочтительно от 10 до 30% масс. относительно общей массы композиции на основе ПЭЭК в соответствии с изобретением, таким образом дает 15 возможность отложить кристаллизацию ПЭЭК, исключая при этом явление разделения фаз.

Пример 3: Измерение предела текучести и относительного удлинения при разрыве отлитых под давлением деталей на основе композиций, полученных в результате способа компаундирования примера 1

- 20 [0056] Чтобы иметь возможность проводить измерения предела текучести и относительного удлинения при разрыве, на первом этапе готовят образцы для испытаний из образцов примера. Для этого используют литьевую машину. В этом примере используемая литьевая машина для литья под давлением представляет собой литьевую машину Battenfeld 80T. Температуру подачи литьевой машины регулируют при 350°C, 25 температуру литьевого сопла регулируют при 390°C, а температуру пресс-формы устанавливают на 230°C.

[0057] Затем готовят образцы для испытаний, подходящие для испытаний на растяжение 1ВА типа в соответствии со стандартом ISO 527.

- 30 [0058] Для сравнительных испытаний при измерениях предела текучести и относительного удлинения при разрыве готовят два образца для испытаний в соответствии со стандартом ISO 527 1ВА. Первый образец для испытаний контрольной композиции КК сравнивают со вторым образцом для испытаний композиции К3 примера 1, содержащей 30% масс. ПЭКК, и такую же процедуру повторяют для контрольной композиции КТ при сравнении с образцами К1а-К5а.

- 35 [0059] Измерения напряжений проводят на каждом испытуемом образце с использованием устройства для испытания на растяжение, сопряженного с оптическим экстензометром, что делает возможным запись кривых напряжений в виде функции деформации испытуемых образцов, подвергаемых растягивающему напряжению. Устройство для испытаний на растяжение, применяемое для этих испытаний, в частности 40 представляет собой устройство для испытаний на растяжение от компании Zwick, продаваемое под наименованием Zwick 1455.

[0060] Измерения проводят при температуре 23°C, при относительной влажности 50% ОВ (RH) и скорости вытягивания 25 мм/мин.

- 45 [0061] Затем замеряют необходимое растягивающее усилие в виде функции удлинения и определяют предел текучести и относительное удлинение при разрыве. Полученные результаты объединены в таблицах III и IV ниже.

Таблица III

Композиция	Предел текучести (МПа)	Относительное удлинение при разрыве (%)
------------	------------------------	---

КК	92,5	40
К3	101	100

Таблица IV

Композиция	Предел текучести (МПа)	Относительное удлинение при разрыве (%)
КТ	103	70
К1а	103	85
К2а	103	100
К3а	102	110
К4а	102	85
К5а	99	50

[0062] Добавление 30% масс. ПЭКК к ПЭЭК позволяет изменить предел текучести от 92,5 до 101 МПа, то есть увеличение составляет 7,5%, как следует из данных таблицы III. Кроме того, такое добавление позволяет увеличить относительное удлинение при разрыве от 40 до 100%, то есть увеличение в 2,5 раза.

Из таблицы IV такой же вывод может быть сделан для относительного удлинения при разрыве. Кроме того, 50%-ная композиция (C5a), которая выходит за рамки заявленных композиций, показывает, что максимум ПЭКК, который полезно смешивать с ПЭЭК, должен составлять 40% и не более.

[0063] Таким образом, введение ПЭКК в композицию на основе ПЭЭК приводит к повышению предела текучести, а также к увеличению относительного удлинения при разрыве и, следовательно, к улучшению двух механических свойств, которые, как правило, являются антагонистическими.

[0064] Композиция в соответствии с изобретением проявляет не только положительный эффект замедления кинетики кристаллизации ПЭЭК, и в результате уменьшения внутренних напряжений материала, что позволяет обходиться без длительного и дорогого этапа последующего отжига и получать недеформированные детали, имеющие желаемую оптимальную геометрию, но помимо этого она имеет положительный эффект от исключительных механических свойств с получением выгоды от предела текучести и относительного удлинения при разрыве, которые до настоящего времени, как известно, представляли собой антагонистические механические свойства.

(57) Формула изобретения

1. Композиция для получения деталей на основе одного из следующих полимеров: поли(эфирэфиркетон) (ПЭЭК), поли(эфиркетон) (ПЭК) или поли(эфиркетонэфиркетонкетон) (ПЭКЭКК), и содержащая поли(эфиркетонкетон) (ПЭКК), отличающаяся тем, что поли(эфиркетонкетон) (ПЭКК) содержит смесь терефталевых и изофталевых звеньев, причем массовый процент терефталевых звеньев по отношению к сумме терефталевых и изофталевых звеньев составляет от 55 до 85%, включая граничные значения, и предпочтительно от 55 до 70%, и указанная композиция содержит от 1 до 40%, включая граничные значения, предпочтительно от 5 до 40% и еще более предпочтительно от 10 до 30% масс. ПЭКК по отношению к общей массе композиции.

2. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что ПЭКК представляет собой смесь ПЭКК, причем каждый ПЭКК имеет массовый процент терефталевых звеньев по отношению к сумме терефталевых и изофталевых звеньев от 55 до 85%, включая граничные значения, и предпочтительно от 55 до 70%.

3. Композиция по пп. 1 и 2, отличающаяся тем, что она содержит, по меньшей мере, один наполнитель и/или, по меньшей мере, одну добавку.

4. Композиция по любому из пп. 1, 2 и 3, отличающаяся тем, что массовая доля ПЭЭК

в композиции составляет от 60 до 99%, включая граничные значения, предпочтительно от 60 до 95% и еще более предпочтительно от 70 до 90% по отношению к общей массе композиции.

5. Способ улучшения предела текучести и/или относительного удлинения при разрыве

композиции на основе одного из следующих полимеров: поли(эфирэфиркетон) (ПЭЭК),
поли(эфиркетон) (ПЭК) или поли(эфиркетонэфиркетонкетон) (ПЭКЭКК), и указанный способ
отличается тем, что ПЭКК содержит смесь терефталевых и изофталевых звеньев, причем
массовый процент терефталевых звеньев по отношению к сумме терефталевых и
изофталевых звеньев составляет от 55 до 85%, включая граничные значения, и
предпочтительно от 55 до 70%, и что указанный ПЭКК вводят в композицию в долях
от 1 до 40%, включая граничные значения, предпочтительно от 5 до 40% и еще более
предпочтительно от 10 до 30% масс. по отношению к общей массе композиции.

6. Детель, изготовленная из композиции по одному из пп. 1-4 с помощью способа,

выбираемого из лазерного спекания, формования, литьевого формования или экструзии.

20

25

30

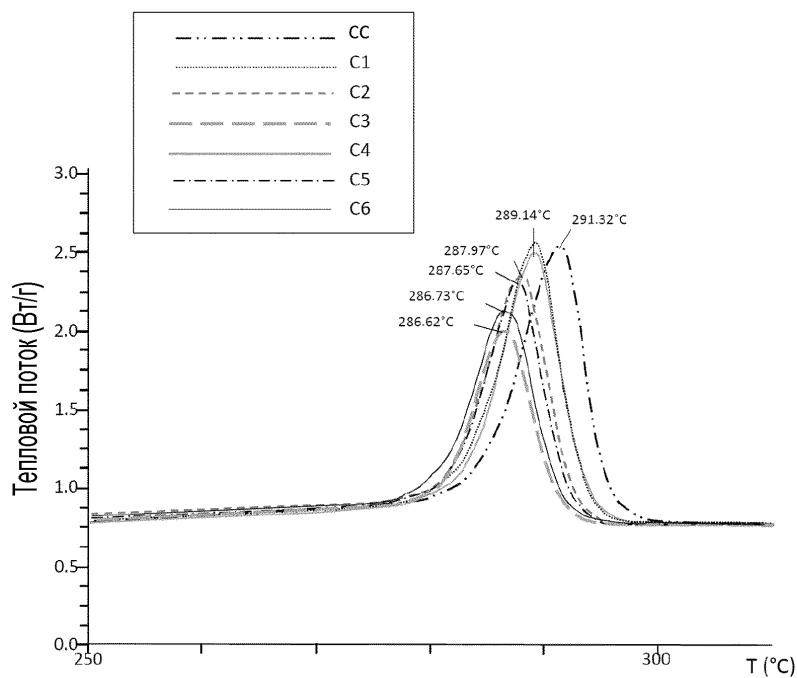
35

40

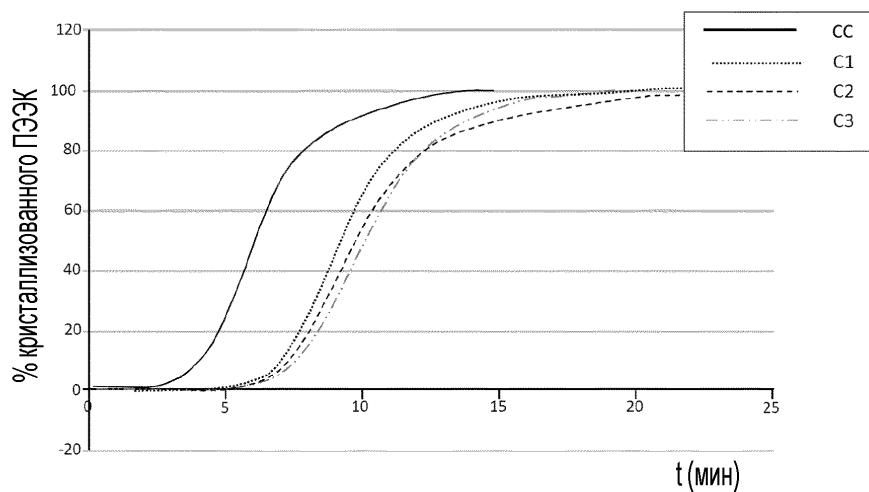
45

542169

1/1



ФИГ. 1



ФИГ. 2