(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 927 918**

(21) Número de solicitud: 202130420

(51) Int. Cl.:

C08L 55/00	(2006.01)
C08L 55/02	(2006.01)
C08J 3/11	(2006.01)
B29B 9/06	(2006.01)
B29B 9/10	(2006.01)
B29C 64/141	(2007.01)
B29C 48/00	(2009.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

10.05.2021

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

11.11.2022

(71) Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)
Avenida Carlos III, nº 9
11003 Cádiz (Cádiz) ES

(72) Inventor/es:

MOLINA RUBIO, Sergio Ignacio;
RELINQUE MADROÑAL, José Javier y
PALACIOS IBÁÑEZ, Belén

(54) Título: **MATERIAL COMPUESTO BASADO EN LA DISPERSIÓN DE POLÍMEROS DE LA FAMILIA PAEK EN ASA, ABS Y MEZCLAS DERIVADAS**

(57) Resumen:

Material compuesto basado en la dispersión de polímeros de la familia PAEK en ASA, ABS y mezclas derivadas.

Mezclas poliméricas basadas en la dispersión de polímeros de la familia PAEK, PEI y otros polímeros intrínsecamente ignífugos en ASA, ABS y derivados, que consisten en la aditivación de los primeros en el seno de los segundos por medio de un procedimiento que involucre mezclado en caliente con cizalladura. Los materiales compuestos resultantes pueden ser ulteriormente procesados mediante técnicas de fabricación aditiva por extensión de material y convencionales de fabricación con termoplásticos, para obtener piezas o recubrimientos plenamente funcionales con comportamiento ignífugo y mecánico mejorado. El procedimiento de producción de los materiales compuestos es sencillo, económico y escalable y la fabricación con los mismos está pensada para pequeña y gran escala.

ES 2 927 918 A1

DESCRIPCIÓN

MATERIAL COMPUESTO BASADO EN LA DISPERSIÓN DE POLÍMEROS DE LA FAMILIA PAEK EN ASA, ABS Y MEZCLAS DERIVADAS

SECTOR DE LA TÉCNICA

La invención se basa en el desarrollo de materiales compuestos (composites) polímero-polímero. En dichos composites la fase dispersante son los terpolímeros acrilonitrilo estireno acrilato (ASA), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) o mezclas derivadas y la fase dispersa es un polímero de la familia de las poliariletercetonas (PAEK). El resultado es un material que aúna las buenas propiedades mecánicas de la fase dispersante e incorpora el comportamiento ignífugo de la fase dispersa. Los composites derivados de la presente invención resultan de interés en el sector de la construcción (transporte aeroespacial, naval, ferroviario y automoción, mobiliario, etc.) así como en ingeniería de polímeros, toda vez que los materiales, por su carácter termoplástico, son plenamente procesables tanto mediante técnicas convencionales de procesado de plásticos (inyección, extrusión, termoconformado, rotamoldeo, etc.) como mediante tecnologías de fabricación aditiva basadas en la extrusión de material.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La fabricación aditiva (FA) agrupa un compendio de técnicas de fabricación de piezas tridimensionales, basado en la deposición capa a capa de material, a partir de un amplio abanico de tecnologías regidas por diversos principios físico-químicos (Guo, N.; Leu M. C. Front. Mech. Eng. 2013, 8, 215). Las piezas así fabricadas resultan de la adición de las referidas capas en un proceso que involucra diseño 3D-CAD, transferencia a una máquina de FA y adición de material (Gibson, I.; Robsen, D. W.; Stucker. Additive Manufacturing technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping and Direct Digital Manufacturing; Springer, 2015). La FA evolucionó de su aplicación inicial en prototipado rápido a cubrir necesidades de sectores de fabricación muy variados (medicina (Giannatsis, J.; Dedoussis, V. Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2009, 40, 116), aeronáutica y construcción naval (Najmon, J. C.; Raeisi, S.; Tovar, A. Additive Manufacturing for the Aerospace Industry; Elsevier, 2019), (Moreno Nieto, D.; Casal

López, V.; Molina, S. I. Addit. Manuf. 2018, 23, 79), automoción (Bassoli, E. et al. Rapid Prototyp. J. 2007 13, 148), (Leal, R. et al. Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2017, 92, 1671), etc.), a la vez que facilitan una producción rápida de piezas que por su geometría compleja y alto valor añadido requieran tiradas cortas (Tofail, S. M. et al. Mater. Today, 2018, 21, 22), (Hague, R.; Campbell, I. Dickens, P. Proc. Instn. Mech. Engrs. Part C. 2003, 217, 25) favoreciéndose el ahorro de energía, costes operativos y la minimización de emisiones (Tang, Y.; Mak, K.; Zhao, Y. F. J. Clean Prod. 2016, 137, 1560), (Yang, Y.; Li, L. J. Clean Prod. 2018, 170, 1268), (Ullah, A. M. M. S. et al. Int. J. Sustain. Manuf. 2015, 3, 20), (Weller, C.; Kleer, R.; Piller, F. T. Int. J. Prod. Econ. 2015, 164, 43).

Dentro del genérico grupo de técnicas de FA conocidas como fabricación con filamento fundido (FFF), polímeros (o composites de base polimérica) en forma de fundido son forzados a pasar a través de una boquilla calefactada. Estas técnicas de extrusión de material constituyen uno de los usos más extendidos en el contexto de la FA por el fácil procesado de los polímeros en comparación con cerámicas o metales, que suelen requerir mayores temperaturas de operación y tecnologías más sofisticadas (Lee, J. Y.; An, J.; Chua, C. K. Appl. Mater. Today. 2017, 7, 120). Sin embargo, en el contexto industrial, la FFF adolecería de una capacidad de fabricación relativamente reducida, por lo que, con vistas a la construcción de piezas a tamaño industrial se requieren dispositivos de fabricación a gran escala. En los últimos años se han construido máquinas de mayor envergadura modificando el sistema de alimentación (sustituyendo filamento polimérico por granza polimérica o composite) y se ha aumentado el tamaño de las boquillas de modo que se ha podido alcanzar volúmenes de fabricación del orden de varios metros cúbicos. Estas técnicas se denominan genéricamente fabricación aditiva de gran formato (LFAM) alimentadas por granza (Sánchez, D. M. et al. Mater. Des. 2020, 191, 108577).

Entre los materiales utilizados en las técnicas previamente descritas se utilizan los terpolímeros ASA y ABS, así como sus mezclas potenciales con policarbonato (PC), cloruro de polivinilo (PVC) y polimetilmetacrilato (PMMA), entre otros (Du, Y. G. et al. J. Polym. Res. 2012, 19, 9993), (Akay, M.; Ozden, S. J. Mater. Sci. 1995, 30, 3358). El ABS presenta excelentes propiedades que, no obstante, sufren deterioro en el tiempo (pérdida de resistencia mecánica, modificación del color) cuando el material se expone a la intemperie por exposición a la radiación UV. La sustitución del bloque butadieno

por acrilato elimina el enlace olefínico de la estructura, susceptible a degradación (Liang, Y. L.; et al. Polymer. 2012, 53, 604).

Un denominador común en el sector del transporte, en lo tocante al uso de materiales plásticos, es la necesidad de producir piezas con el mayor retardo de llama posible, cuando no comportamiento ignífugo, considerando la catastrófica degradación térmica que en general sufren los polímeros al aumentar la temperatura. La solución tradicional para mitigar las consecuencias de dicha degradación térmica pasa por incorporar retardantes de llama como aditivos a los polímeros. Estos retardantes son sustancias orgánicas e inorgánicas que mediante distintos mecanismos interfieren en el ciclo del fuego (aire-calor-combustible). En la actualidad, un gran esfuerzo investigador se centra en desplazar los tradicionales retardantes halogenados y los que incorporan otros elementos tóxicos (por sus negativas implicaciones ambientales) por distintas familias de materiales, tanto a escala micro como nanoscópica (fosforados, partículas metálicas, basados en carbono, etc.) (Vahidi, G. et al. J. Appl. Polym. Sci. 2021, 138, 1).

Existen polímeros con elevada resistencia a la degradación térmica, en particular las PAEK. Esta familia de polímeros comparte la presencia de grupos aromáticos (arilos) con distintas formulaciones. La poliariletereterecetona (PEEK) exhibe una transición vítrea a 143 ºC, punto de fusión en torno a 343 ºC y un intervalo de degradación comprendido en los 575-580 ºC. Estas propiedades se traducen en un aumento de la temperatura necesaria para que el material entre en combustión, aumentando el límite de oxígeno limitante y procurando un comportamiento ignífugo superior, en comparación con otros polímeros (Patel, P. et al. Polym. Degrad. Stab. 2011, 96, 12), de modo que no arderían en presencia de fuego cuando se encuentran prestando servicio en una atmósfera de aire convencional; el porcentaje de oxígeno del aire no es suficiente para que tenga lugar el proceso de combustión sostenida de estos polímeros.

En definitiva, la combinación de los materiales ASA y ABS en LFAM, así como mezclas derivadas, con polímeros basados en PAEK, resulta ser una solución de compromiso conveniente al objeto de mejorar las propiedades ignífugas de los primeros. La aditivación de polímeros PAEK, que no funden durante el procesado de ASA y ABS (en la horquilla 220-250 ºC), puede considerarse análoga a la dispersión de materiales

cerámicos en el seno de polímeros termoplásticos, lo que supone una interacción que obstaculizaría la fluencia de las cadenas poliméricas de la fase dispersante (Peponi, L. et al. Mater. Sci. Eng. R Reports. 2014, 85, 1), de modo que se obtienen materiales con resistencia mecánica mejorada. Adicionalmente, ASA y ABS son funcionalizables, por ejemplo, mediante injertos de anhídrido maleico (Liu, Z. et al. Ind. Eng. Chem. Res. 2012,51, 9235), (Ma, H. et al. Polym. Degrad. Stab. 2006, 91, 2951), por lo que la compatibilización de la fase dispersante en ASA, ABS y derivados puede eventualmente facilitarse siguiendo procedimientos de funcionalización como los descritos. Puesto que el precio de los PAEK es elevado (Sánchez, D. M. et al. Mater. Des. 2020, 191, 108577), la aplicación en forma de mezclas reduciría costes a través de composites basados en ASA y ABS, lo que proporcionaría piezas estructurales útiles no sólo para el ámbito del transporte, sino para mobiliario de interiores y exteriores y, en general, en situaciones en las que los productos requeridos deban exhibir un comportamiento ignífugo o de elevado retardo de combustión en presencia de fuego. No debe descartarse el uso de los composites polímero-polímero que describe la presente invención en forma de recubrimientos funcionales.

De lo anterior se desprende que lo novedoso de la presente invención estriba en la mejora de propiedades mecánicas y la resistencia a llama de composites en base ASA o ABS por adición de pequeñas cantidades de un polímero técnico de alto coste, en particular de la familia de los PAEK o PEI, aunque el concepto podría extenderse para otros polímeros técnicos con elevado índice de oxígeno limitante (politetrafluoroetileno PTFE, polifenilensulfona PPSU, poliimida, PI, etc). Lo antedicho es el núcleo de la invención, sin perjuicio de poder usar mezclas en base ASA o ABS con otros termoplásticos de uso extendido (polipropileno, PP, polietileno, PE, tereftalato de polietileno, PET, poliestireno, PS, o los ya citados PC, PVC, PMMA, etc.), incluyendo aquellos procedentes de reciclado y fuentes renovables. De este modo se obtendría una fase dispersante intrínsecamente no ignífuga. La adición de los polímeros técnicos anteriores aportaría la mejora de propiedades mecánicas e ignífugas y la eventual funcionalización de la matriz basada en ASA o ABS (o sus mezclas descritas) mediante técnicas descritas en la bibliografía, como los injertos de anhídrido maleico, facilitarían la dispersión de los aditivos ignifugantes en la fase dispersa.

Por lo que respecta a la búsqueda bibliográfica, no existe una contribución previa en la literatura académica como la que se refiere en esta invención. Los artículos

referenciados en este apartado proporcionan una visión del estado del arte en torno a las familias de materiales implicados. Se han consultado también bases de datos de patentes encontrándose un buen número de éstas para materiales ignífugos de base ASA y ABS, si bien la mayoría hace uso de compuestos inorgánicos, halogenados en particular, en cualquier caso alejándose del concepto de mezcla de polímeros técnicos en baja proporción en ASA y ABS o sus mezclas eventualmente funcionalizadas. Mayor interés merecería la discusión de algunas patentes que hacen uso de materiales similares. Destaca el uso de poliésteres basados en resorcinol conteniendo PEI y PC funcionalizados con siloxano (US2007100088A1). Esta patente no hace uso de PAEK sino de PEI o PC funcionalizado para introducir carácter ignifugante a las mezclas, si bien la base polimérica son poliésteres, difiriendo del ASA y ABS que son el objeto de la presente invención. Debe considerarse que en esta patente la funcionalización no se practicaría sobre la fase dispersante sino sobre los aditivos, en una aproximación con fundamento químico distinto. Adicionalmente, la patente no reivindica uso en fabricación aditiva, como sí lo hacen otras patentes (WO2015134316A1), (CN106700411A). En éstas se reivindican materiales para fabricación aditiva, si bien no se hace uso de PAEK en la primera y se emplean como fase dispersante en la segunda, en lugar de como fase dispersa en baja proporción, como describe la presente invención con el consiguiente ahorro de coste. Adicionalmente, en ambos casos se hace uso de otros aditivos para mejorar el carácter ignífugo (halogenados en la primera, fibras en la segunda), alejándose del concepto de la invención que se describe.

En definitiva, aunque existen patentes que persiguen la mejora de resistencia a llama con aproximaciones que pueden parecer similares por el uso de materiales como los que describe la presente invención, no se ha encontrado un concepto idéntico en cuanto a la fabricación de composites en base ASA, ABS o cualquiera de sus mezclas derivadas, en su caso funcionalizadas, incluyendo materiales de la familia PAEK (o de otros polímeros que son intrínsecamente ignífugos en presencia de aire) para lograr un composite polímero-polímero ignífugo y con resistencia mecánica mejorada, concebidos para su uso en fabricación aditiva por extrusión de material y sin perjuicio de su fabricación por técnicas convencionales de producción de termoplásticos.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

La invención consiste en la producción de composites polímero-polímero donde la fase dispersante es ASA, ABS, cualquiera de sus mezclas derivadas, cuyo componente mayoritario es ASA o ABS, con otros termoplásticos como PP, PE, PET, PS, PC, PVC y PMMA, u otros termoplásticos, incluyendo variantes de estos materiales procedentes de su reciclado, así como la funcionalización química de los citados termoplásticos por ejemplo mediante el uso de injertos de anhídrido maleico. La fase dispersa sería cualquier material de la familia de los PAEK (PEEK, PEK, PEKK, etc.), incluyendo también PEI y cualquier polímero técnico que no funda durante el proceso de extrusión y mezcla del polímero termoplástico base (ASA, ABS, etc.). La fase dispersa se añade como aditivo en proporción al peso de fase dispersante, hasta un 10% en peso.

El procedimiento para la obtención del composite consiste en la dispersión en caliente de la fase dispersa en la fase dispersante con posterior extrusión haciendo uso de un dispositivo a tal efecto (*internal mixer*, extrusora mono/doble husillo). El perfil de calentamiento del equipamiento con el que se efectúa la síntesis debe procurar la fusión de la fase dispersante. También debe garantizarse un mezclado por cizalladura que asegure un adecuado nivel de dispersión de los aditivos. En su caso, si se realiza funcionalización química mediante injertos de anhídrido maleico, deberán añadirse junto a los aditivos, anhídrido maleico y un iniciador (peróxido de dicumilo, o peróxido de benzoílo) que permita incorporar los injertos de anhídrido a la cadena de ASA o ABS. Los materiales deben secarse de forma previa al procesado y la mezcla resultante bien se adecuaría para su uso en impresoras FFF, en forma de filamento; bien se reduciría a granza para su uso en impresoras LFAM con alimentación en este formato, o bien se adaptaría al formato conveniente para su uso en otras tecnologías convencionales de transformación y manufactura de polímeros.

La FA haría uso de estas mezclas poliméricas. Ya que la fase dispersa, por su naturaleza físico-química, no funde durante el proceso de mezcla con el polímero dispersante, puede denominarse el material resultante como composite polímero-polímero (por ejemplo, ASA-PEEK). El filamento alimentado a una máquina FFF, o en su caso la granza, convenientemente secada previa alimentación a una máquina LFAM, permiten la deposición de material fundido capa a capa hasta la obtención de piezas finales o recubrimientos. El perfil de calentamiento de la boquilla debe ser

análogo al empleado en la preparación de los materiales, de modo que funda la fase dispersante y pueda depositarse en la plataforma de construcción de la máquina. Dicha plataforma también deberá acondicionarse a una temperatura que minimice la posible retracción térmica (*warping)* de las primeras capas depositadas.

La elaboración de los composites que se describen en la presente invención puede llevarse a efecto siguiendo la siguiente secuencia genérica:

1. Pesada de la fase dispersante y de la fase dispersa. La segunda se añadirá como aditivo en proporción porcentual al peso de la primera. Si se funcionaliza la fase dispersante, se pesarán adicionalmente un 3% y un 0,3% en peso de fase dispersante de anhídrido maleico y de iniciador peróxido de dicumilo o peróxido de benzoílo respectivamente.

2. Secado de los materiales. Para prevenir una inadecuada dispersión de los aditivos en el seno del polímero dispersante, debe evitarse la formación y acumulación de humedad en los materiales. Para ello, se colocarán convenientemente en estufa a una temperatura entre 60-80 ºC y se mantendrán un tiempo no inferior a 3 h. En su caso, el anhídrido maleico y el iniciador no deben calentarse.

3. Mezclado previo de los materiales. Siempre que no se puedan dosificar conjuntamente con un dispositivo a tal efecto, se efectuará un mezclado por agitación manual de todos los materiales pesados y secados en los pasos previos, (en su caso anhídrido maleico y el iniciador), como paso previo a la extrusión de los composites.

4. Mezclado en caliente con fusión de la fase dispersante. La mezcla previa se somete a un perfil de calentamiento de forma que la fusión y ulterior mezcla por cizalladura proveerá de una adecuada dispersión de la fase dispersa en la dispersante.

5. Acondicionamiento final. El composite se adecuará para el uso final a que va destinado. Dependiendo del formato obtenido en el paso previo, será necesario reducir a granza si se han obtenido filamentos de composite de un proceso de extrusión y se requiere el composite en este formato para su fabricación ulterior mediante LFAM o cualquier otra tecnología convencional. Por el contrario, si se ha obtenido granza y se requiere filamento para su aplicación en máquinas FFF, la eventual granza de

composite obtenida en el paso previo se sometería nuevamente a fusión y se extruiría hasta formar los filamentos necesarios, cuidando la adecuada dispersión del aditivo en el polímero dispersante.

6. Uso de los composites. Estos se usarán para fabricar piezas estructurales o recubrimientos mediante tecnologías de fabricación aditiva por extrusión de material o convencionales de procesado de termoplásticos.

Las piezas o recubrimientos fabricados son de aplicación en diversos sectores constructivos. Por ejemplo, en el entorno naval pueden fabricarse elementos de construcción de interiores en ABS/PAEK, mientras que cualquier elemento que esté expuesto a la intemperie debería fabricarse en ASA/PAEK. Las piezas fabricadas a partir de los materiales sujeto de la presente invención exhiben un comportamiento ignífugo y una resistencia mecánica mejorados respecto a la fase dispersante prístina. Ello se ha demostrado a través de los pertinentes ensayos de inflamabilidad y comportamiento a tracción de los citados materiales.

Como se desprende del estado del arte, la FA se encuentra en una fase expansiva que se espera mantenga un crecimiento sostenido en los próximos años. La proliferación de nuevas técnicas de fabricación discurre en paralelo con la necesidad de una actividad investigadora que surta a los diferentes procesos de FA de materiales útiles para satisfacer muy variadas demandas industriales y de consumo particular.

En este sentido, los materiales que desarrolla la invención se enfocan a proporcionar una solución económica novedosa a un problema que ha concitado un volumen de investigación considerable, en forma de artículos académicos y generación de patentes. Dicho problema consiste en disponer de piezas con geometrías personalizadas para la construcción rápida en sectores como el naval, aeorespacial, automoción, etc. Más concretamente, la invención proporciona materiales de partida para la fabricación de piezas o recubrimientos a partir de la mezcla de materiales poliméricos convencionales que mejoran el comportamiento ignífugo y la resistencia mecánica de la fase dispersante prístina, dando solución a la necesidad de disponer de piezas estructurales pensadas para uso tanto en interiores como a la intemperie, para el caso de exposición a severas condiciones de temperatura.

Aunque se destaca la aplicación de los materiales propuestos en FA, sus propiedades (ignífugos libres de halógenos, mejora de resistencia mecánica) también los convierte en materiales que se pueden aplicar en otras tecnologías de transformación de polímeros, tales como inyección, extrusión, rotamoldeo, etc., ampliando en gran medida su ámbito de aplicación técnica.

En los antecedentes de la invención se han proporcionado diversas aproximaciones que mejoran el comportamiento ignífugo de polímeros como ASA y ABS, de uso extendido en FA, la mayoría de ellas basadas en la dispersión de diferentes familias de materiales ignifugantes. Por su parte, la presente invención es una aproximación simple que permite aunar las buenas propiedades mecánicas de la fase dispersante e ignífugas de la dispersa. Ambas fases son polímeros cuya mezcla a gran escala es sencilla y económica con procedimientos convencionales, donde las citas bibliográficas consultadas hacen referencia a procesos a escala laboratorio, sin una escalabilidad clara. Adicionalmente, gracias al uso de ASA y ABS como fase dispersante, los composites resultantes de la mezcla con PAEK o PEI exhiben buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la degradación ambiental de los primeros e incorporan el carácter ignífugo de los segundos. Considerando el elevado precio de los polímeros técnicos que se emplean como fase dispersa, su uso como aditivo (hasta un máximo de un 10% en el peso del polímero dispersante) supone una adecuada solución económica para conseguir materiales con suficiencia en comportamiento ignífugo y resistencia mecánica.

Para justificar este nuevo concepto de producción de composites ignífugos con propiedades mecánicas mejoradas, se han demostrado mejoras en composites de 3, 6 y 10% (p/p) de PEEK en ASA de hasta el 25% de resistencia a rotura y de hasta el 50% de rigidez, obteniéndose materiales que no prenden en su exposición a la llama. Por ejemplo, en el caso de un composite con 3% (p/p) de PEEK en ASA, se consigue una resistencia a la rotura de 43,5 MPa frente a 35,6 MPa del ASA puro, y un módulo de Young, como medida de la rigidez, de 1960 MPa frente a 1400MPa que presenta el ASA puro. Además, este composite no prende en su exposición a la llama, a diferencia del ASA puro que arde completamente, según estándar UL-94. Los composites del 6 y 10% tienen módulos de Young en torno 2000 MPa y una resistencia a rotura similar de 45 MPa. Análogamente resisten la exposición a llama.

En conclusión, el concepto de emplear polímeros técnicos como aditivos en composites basados en ASA y ABS resulta novedoso por dos motivos. En primer lugar, no resultaba evidente que la dispersión de PAEK y otros polímeros de elevado índice de oxígeno limitante fuera a proporcionar una mejora en el comportamiento ignífugo de los composites y menos aún en la baja proporción relativa (hasta un 10%) en que se han añadido. En segundo lugar, tampoco era obvio que la introducción de los aditivos no fuera a empeorar sensiblemente las propiedades mecánicas, todo ello motivado por dificultades de compatibilización de las fases dispersante y dispersa. La consecución de la mejora de resistencia a llama y propiedades mecánicas convierten la idea de la invención en un método sencillo de producir composites con propiedades mecánicas y funcionales mejoradas a un coste reducido y con uso viable en fabricación aditiva y convencional.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

- Figura 1: Se muestran dos gráficas comparativas de las medidas de resistencia a rotura y del módulo de Young para el polímero ASA puro y para composites con distintos porcentajes en peso de PEEK (3, 6 y 10%).

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCIÓN

A título de ejemplo se describe la preparación de filamentos de ASA-PEEK en una proporción de PEEK del 3% en peso respecto al ASA.

1. Para la preparación del composite se pesaron 1 kg de ASA y 30 g de PEEK.

2. Los materiales se pusieron a secar en estufa durante la noche a 60 ºC.

3. ASA y PEEK se mezclaron por agitación manual.

4. La mezcla anterior se introdujo como alimentación en una extrusora monohusillo Noztek Pro Filament Extruder de laboratorio que produjo un filamento de 1,75 mm de diámetro promedio, a una temperatura de 240 ºC. Para mejorar el grado de mezclado, el filamento obtenido se peletizó y se introdujo de nuevo en la extrusora (a la misma temperatura) y se obtuvo el filamento final.

5. El filamento obtenido pudo emplearse en una máquina FFF y también peletizarse nuevamente para su uso en una LFAM y en inyección convencional (en ambos casos tras un secado previo como el del paso 2).

6. El filamento se alimentó a una máquina de FFF Raise 3D Pro 2 que fundió el material a 240 ºC y lo depositó sobre una plataforma de construcción a 100 ºC para la construcción de probetas de ensayo mecánico.

Para preparar el mismo composite incluyendo la funcionalización mediante injertos de anhídrido maleico, se pesarían adicionalmente a lo referido en el paso 1, 30 g de anhídrido maleico y 3 g de iniciador peróxido de dicumilo y se incorporarían a la mezcla manual en el paso 3, o bien se alimentarían junto al polvo con un dosificador al efecto. El resto de los pasos (4 al 6) serían análogos para obtener en este caso el composite funcionalizado.

APLICACIÓN INDUSTRIAL

Los materiales fabricados según la secuencia descrita tendrían eventual un grado de interés industrial elevado, considerando el avanzado grado de desarrollo de las capacidades de los materiales, habiendo sido demostrada en laboratorio la viabilidad tanto de síntesis como de fabricación en FA y otras técnicas convencionales de fabricación con termoplásticos. La mejora de propiedades ignífugas y mecánicas también ha sido demostrada.

En definitiva, la presente invención proporcionaría materiales que, tras su oportuno procesado mediante técnicas convencionales o por técnicas FA de extrusión de material, pueden aplicarse inmediatamente como productos finales en forma de piezas estructurales o recubrimientos. Habida cuenta de la facilidad de procesado, el interés

industrial en los materiales sujeto de la presente invención estribaría tanto en el procesado del material, como en su posterior fabricación haciendo uso de las tecnologías descritas. La comercialización de los productos finales sería otra actividad económica potencialmente viable que surgiría fruto de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto basado en la dispersión de polímeros de la familia PAEK en ASA, ABS y mezclas derivadas, caracterizado por que se compone de:

- una fase dispersante basada en ASA, ABS o cualquiera de sus mezclas derivadas con otros termoplásticos, siempre que el componente mayoritario sea ASA o ABS, y
- una fase dispersa basada en cualquier material de la familia de los PAEK (PEEK, PEK, PEKK,…), incluyendo también otros polímeros técnicos que no fundirían a la temperatura de procesado de la fase dispersante,

siendo la proporción de fase dispersa respecto del polímero dispersante de un máximo del 10% (p/p).

2. Material compuesto basado en la dispersión de polímeros de la familia PAEK en ASA, ABS y mezclas derivadas, según reivindicación 1, caracterizado por que la fase dispersante es ASA.

3. Material compuesto basado en la dispersión de polímeros de la familia PAEK en ASA, ABS y mezclas derivadas, según reivindicación 1, caracterizado por que la fase dispersante es ABS.

4. Material compuesto basado en la dispersión de polímeros de la familia PAEK en ASA, ABS y mezclas derivadas, según reivindicación 1, caracterizado por que la fase dispersante es una mezcla de ASA o ABS con otro termoplástico seleccionado de la lista: PP, PE, PET, PS, PC, PVC y PMMA; así como las variantes de estos materiales procedentes de su reciclado.

5. Material compuesto basado en la dispersión de polímeros de la familia PAEK en ASA, ABS y mezclas derivadas, según reivindicación 1, caracterizado por que la fase dispersa es un polímero que se selecciona de la siguiente lista: PEEK, PEK, PEKK, PEI, PPSU, PTFE y PI.

6. Material compuesto basado en la dispersión de polímeros de la familia PAEK en ASA, ABS y mezclas derivadas, según reivindicación 1, caracterizado por que la fase dispersa es PEEK.

7. Material compuesto basado en la dispersión de polímeros de la familia PAEK en ASA, ABS y mezclas derivadas, según reivindicación 1, caracterizado por que la fase dispersante se funcionaliza químicamente con injertos de anhídrido maleico.

8. Material compuesto basado en la dispersión de polímeros de la familia PAEK en ASA, ABS y mezclas derivadas, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la proporción de PEEK está comprendida entre 3-6% (p/p) respecto al ASA.

9. Procedimiento de obtención de un material compuesto basado en la dispersión de polímeros de la familia PAEK en ASA, ABS y mezclas derivadas, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

a) pesada de la fase dispersante y de la pesada dispersa,
b) secado de los materiales,
c) mezclado previo de los materiales,
d) mezclado en caliente con fusión de la fase dispersante, y
e) acondicionamiento final.

10. Uso de materiales compuestos basados en la dispersión de polímeros de la familia PAEK en ASA, ABS y mezclas derivadas, según reivindicaciones anteriores, con módulos de elasticidad de hasta 2090 MPa, resistencia a rotura de 44,9 MPa y resistencia a llama según estándar UL-94, para la obtención de piezas estructurales o recubrimientos en diversos sectores de la construcción (aeroespacial, naval, automoción, mobiliario, etc.).

11. Uso de materiales compuestos basados en la dispersión de polímeros de la familia PAEK en ASA, ABS y mezclas derivadas, según reivindicaciones anteriores, con módulos de elasticidad de hasta 2090 MPa, resistencia a rotura de 44,9 MPa y resistencia a llama según estándar UL-94, para la obtención de piezas estructurales o recubrimientos en el sector de ingeniería de polímeros.

12. Uso de materiales compuestos basados en la dispersión de polímeros de la familia PAEK en ASA, ABS y mezclas derivadas, según reivindicaciones anteriores, con módulos de elasticidad de hasta 2090 MPa, resistencia a rotura de 44,9 MPa y resistencia a llama según estándar UL-94, para la obtención de piezas estructurales o recubrimientos en diversos sectores de la construcción (aeroespacial, naval, automoción, mobiliario, etc.) que estén expuestos a la intemperie.

13. Uso del material compuesto basado en la dispersión de polímeros de la familia PAEK en ASA, ABS y mezclas derivadas, según reivindicaciones anteriores, en forma de granza para fabricación aditiva de gran formato (LFAM).

14. Uso del material compuesto basado en la dispersión de polímeros de la familia PAEK en ASA, ABS y mezclas derivadas, según reivindicaciones anteriores, en forma de filamento para fabricación aditiva con filamento fundido (FFF).

15. Uso del material compuesto basado en la dispersión de polímeros de la familia PAEK en ASA, ABS y mezclas derivadas, según reivindicaciones anteriores, para fabricación mediante técnicas convencionales de producción de termoplásticos, como la inyección, la extrusión, el termoconformado y el rotamoldeo.

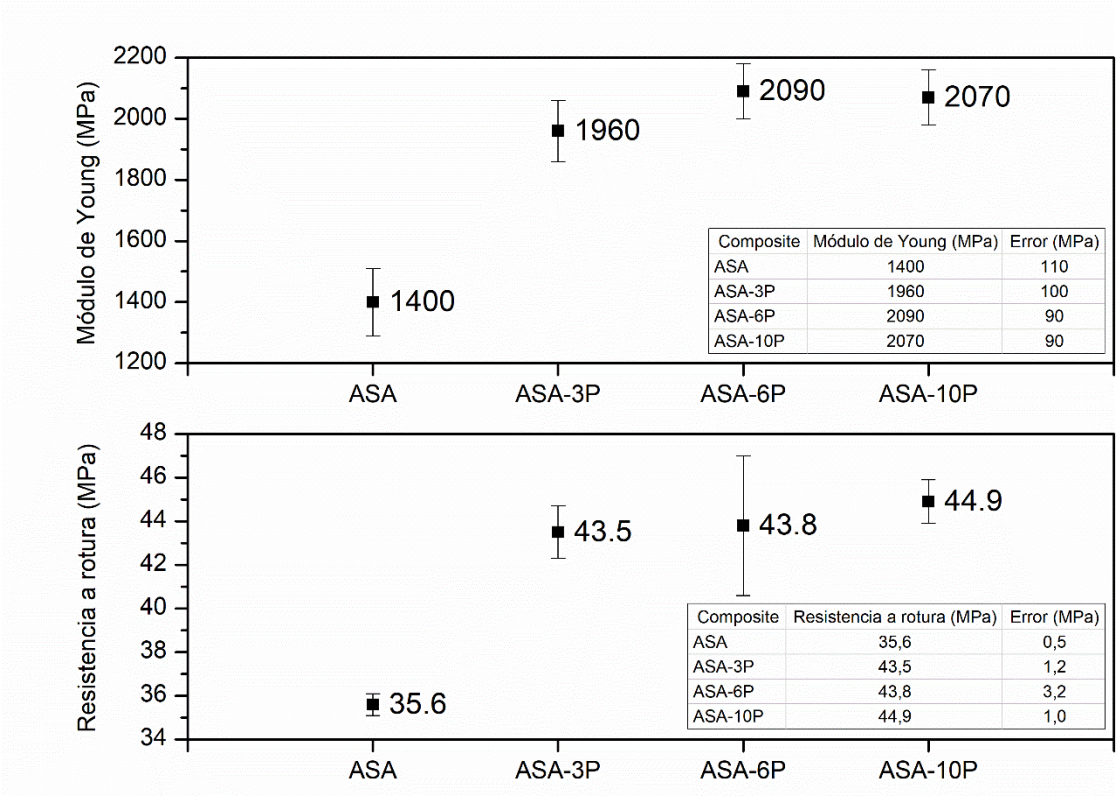
Módulo de Young (MPa)
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1400
1960
2090
2070
ASA
ASA-3P
ASA-6P
ASA-10P
Composite | Módulo de Young (MPa) | Error (MPa)
ASA | 1400 | 110
ASA-3P | 1960 | 100
ASA-6P | 2090 | 90
ASA-10P | 2070 | 90
Resistencia a rotura (MPa)
48
46
44
42
40
38
36
34
35.6
43.5
43.8
44.9
ASA
ASA-3P
ASA-6P
ASA-10P
Composite | Resistencia a rotura (MPa) | Error (MPa)
ASA | 35,6 | 0,5
ASA-3P | 43,5 | 1,2
ASA-6P | 43,8 | 3,2
ASA-10P | 44,9 | 1,0

Figura 1

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 202130420

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 10.05.2021

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	NANDAN, B. et al. "Poly (acrylonitrile-butadiene-styrene)/Poly (ether ether ketone) Blends: an Attempt Towards a Polymer Reinforced Polymer Composite. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, Vol. 289, Páginas 749-756, <DOI: 10.1002/mame.200400018>. Ver resumen; parte experimental; resultados y conclusiones; figura 1.	1, 3, 5, 6, 8, 9, 15
Y		4, 7, 10-14
Y	WO 2017161120 A1 (QED LABS INC) 21/09/2017, párrafos 9-18, 19 y 122, reivindicaciones 1, 11 y 15.	4, 10-14
Y	LIU, Z. et al. "Toughening of Polyamide-6 with a Maleic Anhydride Functionalized Acrylonitrile-Styrene-Butyl Acrylate Copolymer". Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 27, 9235?9240, 2012, Vol. 51, Páginas 9235-9240. Recuperado de Internet <URL: https://doi.org/10.1021/ie202960q >. Ver resumen.	7
A	CN 106700411 A (HEILONGJIANG XINDA ENTPR GROUP CO LTD) 24/05/2017, reivindicaciones 1-4.	1-15
A	WO 2019210236 A1 (VIRGINIA TECH INTELLECTUAL PROPERTIES INC) 31/10/2019, reivindicaciones 1-12.	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
21.03.2022	N. Martín Laso	1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08L55/00 (2006.01)
C08L55/02 (2006.01)
C08J3/11 (2006.01)
B29B9/06 (2006.01)
B29B9/10 (2006.01)
B29C64/141 (2017.01)
B29C48/00 (2019.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08L, C08J, B29B, B29C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, NPL, CAS