

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 900 496**

51 Int. Cl.:

<b>C08J 5/04</b>	(2006.01)	<b>D06M 15/705</b>	(2006.01)
<b>D06M 15/53</b>	(2006.01)		
<b>C08L 71/00</b>	(2006.01)		
<b>C08L 71/08</b>	(2006.01)		
<b>C08G 75/23</b>	(2006.01)		
<b>C08J 5/24</b>	(2006.01)		
<b>C08G 65/40</b>	(2006.01)		
<b>C08L 81/06</b>	(2006.01)		
<b>D06M 15/39</b>	(2006.01)		
<b>D06M 15/63</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2018 PCT/FR2018/052806**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2019 WO19097148**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2018 E 18825743 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.09.2021 EP 3710517**

54 Título: **Utilización de una poli-aril-éter-cetona sulfonada o de una aril-éter-cetona no polimérica sulfonada como agente dispersante**

30 Prioridad:

**14.11.2017 FR 1760709**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.03.2022**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LE, GUILLAUME;  
SGUERRA, FABIEN y  
JOUANNEAU, JULIEN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 900 496 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**

Utilización de una poli-aril-éter-cetona sulfonada o de una aril-éter-cetona no polimérica sulfonada como agente dispersante

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a la utilización de una poli-aril-éter-cetona sulfonada o, de una aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, como un agente dispersante para polvos de resina de poli-aril-éter-cetona, en particular en la fabricación de semiproductos que comprenden una resina de poli-aril-éter-cetona y fibras de refuerzo.

**Antecedentes técnicos**

- 10 Los materiales compuestos que combinan una resina termoplástica con fibras de refuerzo tienen, en virtud de sus excelentes propiedades mecánicas para un bajo peso, un gran interés en muchos campos, en particular en la industria aeronáutica y espacial, pero también en la industria del automóvil y en equipamiento deportivo.

Estos materiales compuestos se fabrican por lo general consolidando semiproductos que consisten en fibras de refuerzo revestidas de resina tales como preimpregnados en forma de hojas unidireccionales, mechas o tejidos.

- 15 Estos semiproductos se pueden obtener por impregnación de fibras con la resina. Existen diferentes procesos en los que la resina puede estar fundida, disuelta en un disolvente o también en forma de polvo, bien en lecho fluidizado o bien dispersada en una solución acuosa. Si es necesario, se elimina a continuación el disolvente o la solución acuosa de las fibras impregnadas y, a continuación, se calientan para fundir la resina retenida y formar el semiproducto.

- 20 Para los polímeros con un alto punto de fusión, tales como las poli-aril-éter-cetonas (PAEK), la impregnación por medio de una dispersión acuosa en un baño es ventajosa desde el punto de vista económico y medioambiental. Con esta técnica, se garantiza una distribución homogénea de las partículas de resina durante la impregnación de las fibras.

Se conoce la inclusión de agentes dispersantes o tensioactivos en la dispersión acuosa con el objeto de permitir la dispersión y favorecer esta distribución homogénea, bien sea con agitación o no. Estos agentes suelen estar compuestos por una parte hidrófoba (cadena grasa, grupo aromático) y una parte hidrófila (cadena etoxilada o grupo iónico). Las cadenas etoxiladas, como en particular las cadenas de polietilenglicol, tienen una baja estabilidad térmica.

- 25 En presencia de oxígeno, se oxidan y forman radicales a partir de 200-250°C. En una atmósfera inerte, se someten a termólisis a partir de 350-370°C. Los radicales generados por estas reacciones parásitas conducen a la degradación del polímero (reacciones de ramificación, presencia de insolubles, disminución de la temperatura de cristalización, etc.), alterando las etapas siguientes para fabricar el material compuesto y dando lugar a propiedades insatisfactorias.

- 30 Además, el documento US 2015/274588A describe el uso de PAEK sulfonada para el ensijame de fibras. La PAEK sulfonada se disuelve en agua caliente y luego se reviste sobre fibras. Las fibras se someten a un tratamiento térmico para que se sequen y luego para desulfonar la PAEK.

El documento US 2004/0131910 describe métodos de sulfonación de poli-éter-cetona-cetona (PEKK) con ácido sulfúrico fumante caliente o con ácido clorosulfúrico a temperatura ambiente.

- 35 El documento WO2016/156325 describe la preparación de preimpregnados mediante la impregnación de fibras de carbono en baños de impregnación acuosa que comprenden una poli-éter-éter-cetona dispersada en forma micronizada en presencia de un tensioactivo.

Existe la necesidad de proporcionar dispersiones acuosas de PAEK homogéneas para la impregnación de fibras de refuerzo, evitando al mismo tiempo el deterioro de la estabilidad térmica de la PAEK.

**Compendio de la invención**

- 40 La invención se refiere en primer lugar a la utilización de una poli-aril-éter-cetona sulfonada o, de una aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, como agente dispersante para un polvo de resina de poli-aril-éter-cetona en una solución acuosa.

- 45 En algunas formas de realización, la poli-aril-éter-cetona se selecciona del grupo que consiste en poli-éter-cetonas (PEK), poli-éter-éter-cetonas (PEEK), poli-éter-éter-cetona-cetonas (PEEKK), poli-éter-cetonas-cetonas (PEKK), poli-éter-cetona-éter-cetona-cetonas (PEKEKK), poli-éter-éter-cetona-éter-cetonas (PEEKEK), poli-éter-éter-éter-cetonas (PEEEK), poli-éter-difenil-éter-cetonas (PEDEK), mezclas de las mismas y copolímeros que las comprenden, siendo la poli-aril-éter-cetona preferiblemente una poli-éter-cetona-cetona (PEKK) o una poli-éter-éter-cetona (PEEK).

- 50 En algunas formas de realización, la poli-aril-éter-cetona sulfonada se selecciona del grupo que consiste en poli-éter-cetonas (PEK) sulfonadas, poli-éter-éter-cetonas (PEEK) sulfonadas, poli-éter-éter-cetona-cetonas (PEEKK) sulfonadas, poli-éter-cetonas-cetonas (PEKK) sulfonadas, poli-éter-cetona-éter-cetona-cetonas (PEKEKK) sulfonadas, poli-éter-éter-cetona-éter-cetonas (PEEKEK) sulfonadas, poli-éter-éter-éter-cetonas (PEEEK) sulfonadas,

poli-éter-difenil-éter-cetonas (PEDEK) sulfonadas, mezclas de las mismas y copolímeros que las comprenden.

En algunas formas de realización, la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada es 1,4-bis (4-fenoxibenzoil)benceno sulfonado.

5 En algunas formas de realización, la poli-aril-éter-cetona sulfonada, o aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, tiene un grado de sulfonación de 0,01 a 4, preferiblemente de 0,01 a 1, y más preferiblemente de 0,01 a 0,1.

10 En ciertas formas de realización, la poli-aril-éter-cetona sulfonada o, la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, comprende grupos seleccionados de grupos ácido sulfónico y/o grupos sulfonato, siendo la proporción molar de grupos sulfonato en la poli-aril-éter-cetona sulfonada, o respectivamente en la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, con respecto a todos los grupos sulfonados, preferiblemente mayor o igual al 50%, más preferiblemente mayor o igual al 80%.

La invención también se refiere a una composición que comprende un polvo de resina de poli-aril-éter-cetona suspendida en una solución acuosa, comprendiendo además la composición una poli-aril-éter-cetona sulfonada o una aril-éter-cetona no polimérica sulfonada.

15 En algunas formas de realización, la poli-aril-éter-cetona se selecciona del grupo que consiste en poli-éter-cetonas (PEK), poli-éter-éter-cetonas (PEEK), poli-éter-éter-cetona-cetonas (PEEKK), poli-éter-cetonas-cetonas (PEKK), poli-éter-cetona-éter-cetona-cetonas (PEKEKK), poli-éter-éter-cetona-éter-cetonas (PEEKEK), poli-éter-éter-éter-cetonas (PEEEEK), poli-éter-difenil-éter-cetonas (PEDEK), mezclas de las mismas y copolímeros que las comprenden, siendo la poli-aril-éter-cetona preferiblemente una poli-éter-cetona-cetona (PEKK) o una poli-éter-éter-cetona (PEEK).

20 En algunas formas de realización, la poli-aril-éter-cetona sulfonada se selecciona del grupo que consiste en poli-éter-cetonas (PEK) sulfonadas, poli-éter-éter-cetonas (PEEK) sulfonadas, poli-éter-éter-cetona-cetonas (PEEKK) sulfonadas, poli-éter-cetonas-cetonas (PEKK) sulfonadas, poli-éter-cetona-éter-cetona-cetonas (PEKEKK) sulfonadas, poli-éter-éter-cetona-éter-cetonas (PEEKEK) sulfonadas, poli-éter-éter-éter-cetonas (PEEEEK) sulfonadas, poli-éter-difenil-éter-cetonas (PEDEK) sulfonadas, mezclas de las mismas y copolímeros que las comprenden. Son particularmente preferidas las poli-éter-cetona-cetonas (PEKK) sulfonadas y las poli-éter-éter-cetonas (PEEK) sulfonadas.

En algunas formas de realización, la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada es 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno sulfonado.

En algunas formas de realización, la poli-aril-éter-cetona sulfonada, o aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, tiene un grado de sulfonación del 0,01 a 4, preferiblemente de 0,1 a 1, y más preferiblemente de 0,1 a 0,5.

30 En ciertas formas de realización, la poli-aril-éter-cetona sulfonada o, la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, comprende grupos seleccionados de grupos ácido sulfónico y/o grupos sulfonato, siendo la proporción molar de grupos sulfonato en la poli-aril-éter-cetona sulfonada, o respectivamente en la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, con respecto a todos los grupos sulfonados, preferiblemente mayor o igual al 50%, preferiblemente mayor o igual al 80%.

35 En algunas formas de realización, el contenido en peso de poli-aril-éter-cetona sulfonada o de aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, con respecto al polvo de resina de poli-aril-éter-cetona es de 0,1 a 20%, ventajosamente de 0,2 a 10%, preferiblemente de 0,5 a 5% y muy particularmente de 1 a 3%.

La invención también se refiere a un proceso de preparación de un semiproducto que comprende una resina de poli-aril-éter-cetona y fibras de refuerzo, que comprende:

- 40
- la provisión de una composición como se ha descrito anteriormente, y la impregnación de fibras de refuerzo con esta composición;
  - el secado de las fibras de refuerzo impregnadas;
  - el calentamiento de las fibras de refuerzo impregnadas para fundir la poli-aril-éter-cetona; y
  - opcionalmente, una etapa de calandrado.

En algunas formas de realización, las fibras de refuerzo son fibras de carbono.

45 En algunas formas de realización, el semiproducto se elige de un preimpregnado o una cinta.

La invención también se refiere a un semiproducto que se puede preparar según el proceso descrito anteriormente.

La invención también se refiere a la utilización de un semiproducto como se describe anteriormente para la fabricación de materiales compuestos.

La presente invención supera las desventajas del estado de la técnica. Más particularmente, proporciona un medio para dispersar (suspender) un polvo de PAEK en una solución acuosa de manera homogénea, evitando al mismo tiempo el deterioro de la estabilidad térmica de la PAEK.

5 Esto se consigue por medio de la utilización de una PAEK sulfonada o de una aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, como agente dispersante.

La invención puede permitir prescindir de la utilización de tensioactivos convencionales que no son suficientemente estables desde el punto de vista térmico.

10 La invención se puede implementar con una cantidad relativamente pequeña de compuesto sulfonado, lo que permite limitar los problemas de porosidad inherentes a este tipo de compuestos. De hecho, a pesar de la alta estabilidad térmica, estos compuestos se pueden desulfonar en las condiciones de implementación, lo que puede generar volátiles y, por tanto, aumentar la porosidad.

La invención puede permitir evitar la utilización de un ensimaje de fibras, permitiendo que la PAEK sulfonada favorezca la unión entre las fibras de refuerzo y la matriz de PAEK.

### Descripción de formas de realización de la invención

15 La invención se describe ahora con más detalle y de manera no limitativa en la descripción que sigue.

La invención se refiere a la utilización de una PAEK sulfonada, o de una aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, como agente dispersante para un polvo de resina de PAEK en un medio acuoso.

#### Resina de PAEK

20 Por "resina" se entiende una composición que comprende principalmente uno o más polímeros a los que se añaden, en su caso, aditivos tales como cargas y aditivos funcionales.

Por "PAEK" se entiende polímeros que comprenden unidades de fórmulas (-Ar-X-) así como unidades de fórmula (-Ar'-Y-), en las que:

- Ar y Ar' denotan cada uno un radical aromático divalente;
- Ar y Ar' se pueden seleccionar, preferiblemente, de 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, 1,4-naftileno, 1,5-naftileno y 2, 6-naftileno, opcionalmente sustituidos;
- X indica un grupo aceptor de electrones, que se puede seleccionar, preferiblemente, de un grupo carbonilo y un grupo sulfonilo;
- Y denota un grupo seleccionado de un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo alquileo, tal como en particular -CH<sub>2</sub>- e isopropilideno.

30 Entre las unidades X, al menos el 50% en moles, preferiblemente al menos el 70% en moles y más particularmente, al menos el 80% en moles de las unidades X representa un grupo carbonilo. En algunas formas de realización, todas las unidades X denotan un grupo carbonilo.

35 Entre las unidades Y, al menos el 50% en moles, preferiblemente al menos el 70% en moles y más particularmente al menos el 80% en moles de las unidades Y representa un átomo de oxígeno. En algunas formas de realización, todas las unidades Y denotan un átomo de oxígeno.

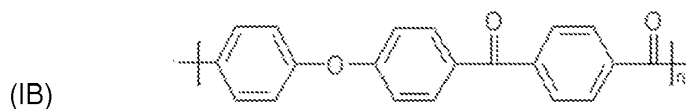
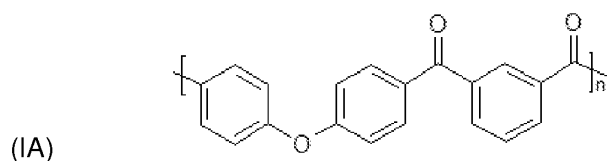
Por tanto, en ciertas formas de realización, la PAEK es un polímero que comprende, o está preferentemente constituido por, unidades de las fórmulas (-Ar-CO-), así como por unidades de fórmula (-Ar'-O-), siendo las unidades Ar y Ar' como se define antes.

40 En determinadas formas de realización, la PAEK es una poli-éter-cetona-cetona (PEKK), que comprende una sucesión de unidades repetidas de tipo - (Ar<sub>1</sub>-O-Ar<sub>2</sub>-CO-Ar<sub>3</sub>-CO)<sub>n</sub>-, representando cada Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> y Ar<sub>3</sub> independientemente un radical aromático divalente, preferiblemente un fenileno.

Tanto en la fórmula anterior, como en todas las fórmulas que siguen, n representa un número entero.

Los enlaces a ambos lados de cada unidad Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> y Ar<sub>3</sub> pueden ser del tipo para, meta u orto (preferiblemente del tipo para o meta).

45 En determinadas formas de realización, la PEKK comprende una sucesión de unidades repetidas de la siguiente fórmula (IA) y/o de la fórmula (IB) siguiente:



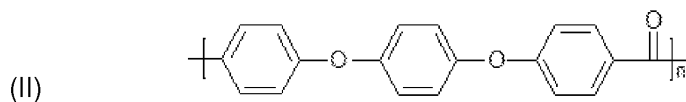
Las unidades de fórmula (IA) son unidades derivadas de ácido isoftálico (o unidades I), mientras que las unidades de fórmula (IB) son unidades derivadas de ácido tereftálico (o unidades T).

- 5 En la PEKK utilizada en la invención, la proporción en peso de unidades T con respecto a la suma de unidades T e I puede variar del 0 al 5%; o del 5 al 10%; o del 10 al 15%; o del 15 al 20%; o del 15 al 20%; o del 20 al 25%; o del 25 al 30%; o del 30 al 35%; o del 35 al 40%; o del 40 al 45%; o del 45 al 50%; o del 50 al 55%; o del 55 al 60%; o del 60 al 65%; o del 65 al 70%; o del 70 al 75%; o del 75 al 80%; o del 80 al 85%; o del 85 al 90%; o del 90 al 95%; o del 95 al 100%.
- 10 Son especialmente adecuados intervalos del 35 al 100%, en particular del 55 al 85% y aún más específicamente del 60 al 80%. A menos que se indique lo contrario, en todos los intervalos establecidos en la presente solicitud, están incluidos los extremos.

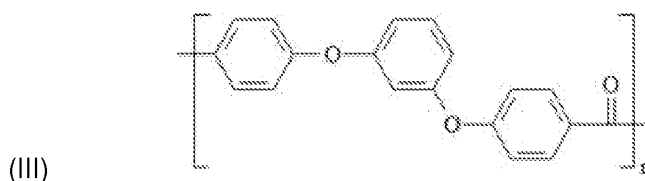
15 En ciertas formas de realización, la PAEK es una poli-éter-éter-cetona (PEEK), que comprende una sucesión de unidades repetidas del tipo  $-(Ar_1-O-Ar_2-O-Ar_3-CO)_n-$ , representando cada  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  y  $Ar_3$  independientemente un radical aromático divalente, preferiblemente un fenileno.

Los enlaces a ambos lados de cada unidad  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  y  $Ar_3$  pueden ser del tipo para, meta u orto (preferiblemente del tipo para o meta).

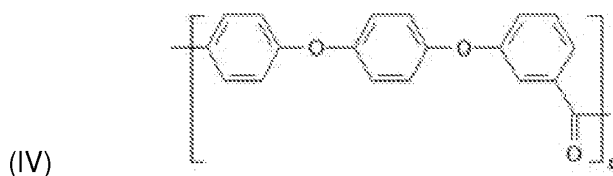
En determinadas formas de realización, la PEEK comprende una sucesión de unidades repetidas de fórmula (II):



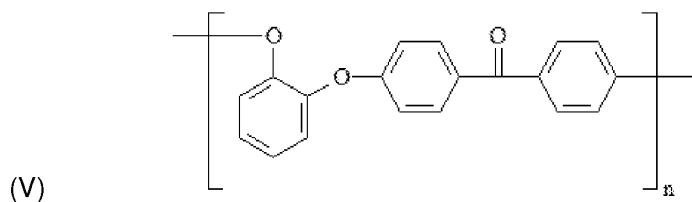
20 y/o una sucesión de unidades repetidas de fórmula (III):



y/o una sucesión de unidades repetidas de fórmula (IV):



y/o una sucesión de unidades repetidas de fórmula (V):



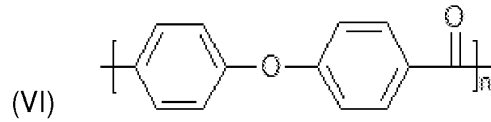
25 En ciertas formas de realización, la PAEK es una poli-éter-cetona (PEK), que comprende una sucesión de unidades repetidas de tipo  $-(Ar_1-O-Ar_2-CO)_n-$ , representando cada  $Ar_1$  y  $Ar_2$  independientemente un radical aromático divalente,

preferiblemente un fenileno.

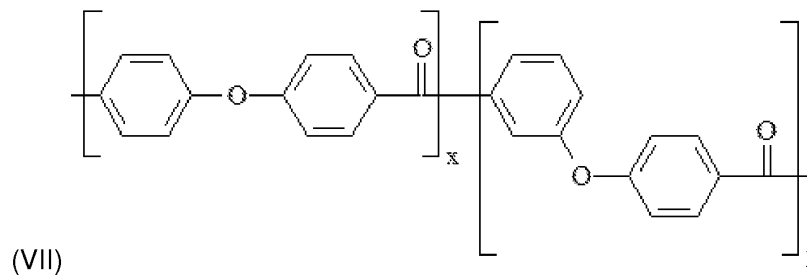
Los enlaces a ambos lados de cada unidad  $Ar_1$  y  $Ar_2$  pueden ser del tipo para, meta u orto (preferiblemente del tipo para o meta).

En determinadas formas de realización, la PEK comprende una sucesión de unidades repetidas de fórmula (VI):

5



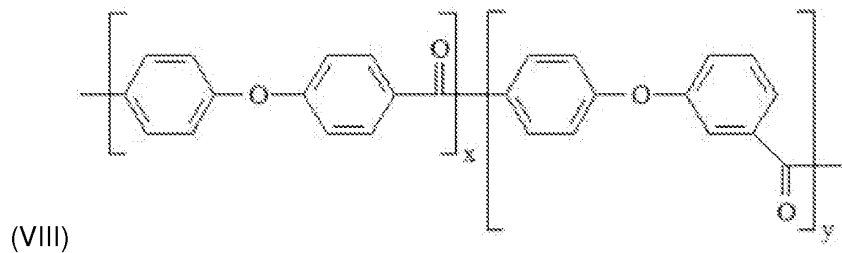
En determinadas formas de realización, la PEK comprende una sucesión de unidades repetidas de fórmula (VII):



En esta fórmula, al igual que en las siguientes fórmulas, x e y representan números enteros.

En determinadas formas de realización, la PEK comprende una sucesión de unidades repetidas de fórmula (VIII):

10

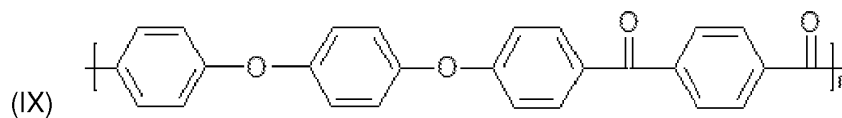


En determinadas formas de realización, la PAEK es una poli-éter-éter-cetona-cetona (PEEKK), que comprende una sucesión de unidades repetidas del tipo  $-(Ar_1-O-Ar_2-O-Ar_3-CO-Ar_4-CO)_n-$ , representando cada  $Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$  y  $Ar_4$  independientemente un radical aromático divalente, preferiblemente un fenileno.

15

Los enlaces a ambos lados de cada unidad  $Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$  y  $Ar_4$  pueden ser del tipo para, meta u orto (preferiblemente del tipo para o meta).

En ciertas formas de realización, el PEEKK comprende una sucesión de unidades repetidas de fórmula (IX):

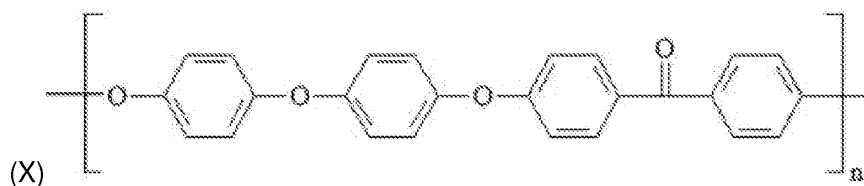


20

En determinadas formas de realización, la PAEK es una poli-éter-éter-éter-cetona (PEEEK), que comprende una sucesión de unidades repetidas de tipo  $-(Ar_1-O-Ar_2-O-Ar_3-O-Ar_4-CO)_n-$ , representando cada  $Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$  y  $Ar_4$  independientemente un radical aromático divalente, preferiblemente un fenileno.

Los enlaces a ambos lados de cada unidad  $Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$  y  $Ar_4$  pueden ser del tipo para, meta u orto (preferiblemente del tipo para o meta).

En ciertas formas de realización, la PEEEK comprende una sucesión de unidades repetidas de fórmula (X):



En determinadas formas de realización, la PAEK es una poli-éter-cetona-éter-cetona-cetona (PEKEKK), que comprende una sucesión de unidades repetidas del tipo  $-(Ar_1-O-Ar_2-CO-Ar_3-O-Ar_4-CO-Ar_5-CO)_n-$ , representando cada  $Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$ ,  $Ar_4$  y  $Ar_5$  independientemente un radical aromático divalente, preferiblemente un fenileno.

- 5 Los enlaces a ambos lados de cada unidad  $Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$ ,  $Ar_4$  y  $Ar_5$  pueden ser del tipo para, meta u orto (preferiblemente del tipo para o meta).

En determinadas formas de realización, la PAEK es una poli-éter-éter-cetona-éter-cetona (PEEKEK), que comprende una sucesión de unidades repetidas de tipo  $-(Ar_1-O-Ar_2-O-Ar_3-CO-Ar_4-O-Ar_5-CO)_n-$ , representando cada  $Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$ ,  $Ar_4$  y  $Ar_5$  independientemente un radical aromático divalente, preferiblemente un fenileno.

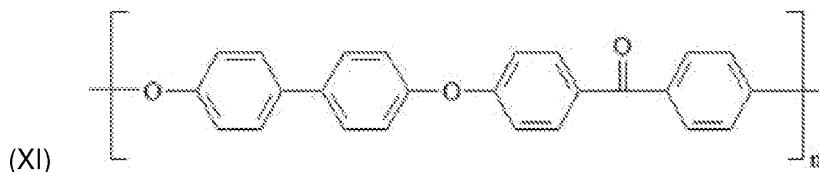
- 10 Los enlaces a ambos lados de cada unidad  $Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$ ,  $Ar_4$  y  $Ar_5$  pueden ser del tipo para, meta u orto (preferiblemente del tipo para o meta).

En determinadas formas de realización, la PAEK es de acuerdo con la fórmula más general dada a continuación, en la que determinadas unidades  $Ar$  y/o  $Ar'$  representan un radical divalente derivado de difenilo o bifenol.

- 15 En determinadas formas de realización, la PAEK es una poli-éter-difenil-éter-cetona (PEDEK), que comprende una sucesión de unidades repetidas del tipo  $-(Ar_1-O-D-O-Ar_2-CO)_n-$ , representando cada  $Ar_1$  y  $Ar_2$  independientemente un radical aromático divalente, preferiblemente un fenileno, y  $D$  representando un radical divalente derivado de difenilo.

Los enlaces a ambos lados de cada unidad  $Ar_1$  y  $Ar_2$  pueden ser del tipo para, meta u orto (preferiblemente del tipo para o meta).

En determinadas formas de realización, la PEDEK comprende una sucesión de unidades repetidas de fórmula (XI):



20

También se pueden usar mezclas de las PAEK anteriores, así como copolímeros de las PAEK anteriores.

Se prefieren especialmente PEEK y PEKK, así como sus mezclas.

La resina de PAEK puede comprender uno o más polímeros adicionales que no pertenecen a la familia PAEK.

- 25 Preferiblemente, el contenido en peso de PAEK en la resina de PAEK es mayor o igual al 50%, preferiblemente 60%, más preferiblemente 70%, más preferiblemente 80% y más preferiblemente 90%.

En algunas formas de realización, la resina de PAEK consiste esencialmente en una o más PAEK.

En ciertas formas de realización, la resina de PAEK comprende PEKK, siendo el contenido en peso de PEKK en la resina de PAEK mayor o igual al 50%, preferiblemente 60%, más preferiblemente 70%, más preferiblemente 80% y más preferiblemente 90%.

- 30 En algunas formas de realización, la resina de PAEK consiste esencialmente en PEKK.

La resina puede incluir uno o más fosfatos o sales fosfato, para mejorar la estabilidad de la PAEK en estado fundido.

La resina puede incluir aditivos como cargas y aditivos funcionales. También es posible prescindir de cargas y/o prescindir de aditivos funcionales.

#### Aril-éter-cetona no polimérica

- 35 Por "aril-éter-cetona no polimérica" se entiende una molécula que comprende al menos un resto de fórmula:  $(-Ar-O-)$  así como al menos un resto de fórmula:  $(-Ar'-C(O)-)$ , en la que:

- $Ar$  y  $Ar'$  denotan cada uno un radical aromático divalente; y,

- Ar y Ar' pueden seleccionarse independientemente, preferiblemente, de 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, 1,4-naftileno, 1,5-naftileno y 2,6-naftileno, opcionalmente sustituido;

dicha molécula no es polimérica, es decir que no comprende una unidad repetitiva.

En algunas formas de realización, Ar y Ar' representan independientemente un radical fenileno.

- 5 Los enlaces a ambos lados de Ar y Ar' pueden ser del tipo para, meta u orto. Preferiblemente, los enlaces a ambos lados de Ar y Ar' pueden ser del tipo para o del tipo meta.

En determinadas formas de realización, la aril-éter-cetona no polimérica puede ser en particular una molécula que comprende al menos un residuo de fórmula: (-O-Ar<sub>1</sub>-C(O)-), en la que:

- Ar<sub>1</sub> denota un radical aromático divalente; y,

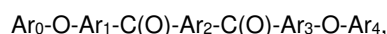
- 10 • Ar<sub>1</sub> puede seleccionarse, preferiblemente, de 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, 1,4-naftileno, 1,5-naftileno y 2,6-naftileno, opcionalmente sustituido; y,

dicha molécula no es polimérica, es decir que no comprende una unidad repetitiva.

En algunas formas de realización, Ar<sub>1</sub> representa un radical fenileno.

- 15 Los enlaces a ambos lados de Ar<sub>1</sub> pueden ser del tipo para, meta u orto. Preferiblemente, los enlaces a ambos lados de Ar<sub>1</sub> pueden ser del tipo para, o del tipo meta.

En determinadas formas de realización, la aril-éter-cetona no polimérica puede ser, en particular, una molécula de fórmula:



en la que:

- 20 • Ar<sub>0</sub> y Ar<sub>4</sub> representan cada uno un radical aromático monovalente, preferiblemente seleccionado independientemente de fenilo y naftilo;
- Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> y Ar<sub>3</sub> representan cada uno un radical aromático divalente, preferiblemente seleccionado de forma independiente de 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, 1,4-naftileno, 1,5-naftileno y 2,6-naftileno, opcionalmente sustituido.

- 25 En algunas formas de realización, Ar<sub>0</sub> y Ar<sub>4</sub> representan un radical fenilo y Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> y Ar<sub>3</sub> representan cada uno un radical fenileno.

Los enlaces a ambos lados de Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> y Ar<sub>3</sub> pueden ser del tipo para, meta u orto. Preferiblemente, los enlaces a ambos lados de Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> y Ar<sub>3</sub> pueden ser del tipo para, o del tipo meta.

En una forma de realización particular, la aril-éter-cetona no polimérica es 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno.

### 30 PAEK sulfonada y aril-éter-cetona no polimérica

Por "sulfonada" se entiende que la PAEK, o la aril-éter-cetona no polimérica comprende como sustituyente o sustituyentes al menos un grupo que se designa aquí como "grupo sulfonado", es decir, un grupo ácido sulfónico de fórmula -SO<sub>3</sub>H o un grupo sulfonato de fórmula SO<sub>3</sub>M donde M<sup>+</sup> representa un catión monovalente. Preferiblemente, M representa el catión sodio (Na) o el catión potasio (K).

- 35 La descripción completa de la PAEK dada anteriormente con respecto a la resina se aplica del mismo modo a la PAEK sulfonada.

La descripción completa de las aril-éter-cetonas no poliméricas dada anteriormente se aplica del mismo modo a las aril-éter-cetonas no poliméricas sulfonadas.

- 40 En formas de realización particulares, la PAEK sulfonada puede ser una PEEK sulfonada (como se ha descrito anteriormente) o una PEKK sulfonada (como se ha descrito anteriormente).

La PAEK sulfonada comprende un número de unidades repetidas mayor o igual que 2, preferiblemente mayor o igual que 10, más preferiblemente mayor o igual que 100.

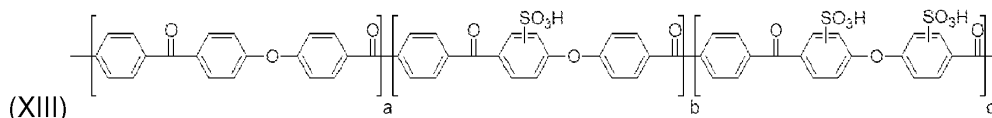
- 45 El peso molecular promedio en número de la PAEK sulfonada varía preferiblemente de 1500 a 30000 g/mol, más preferiblemente de 5000 a 20000 g/mol y más preferiblemente de 10000 a 20000 g/mol. El hecho de utilizar un polímero con una masa molar objetivo permite modular la viscosidad de la dispersión para limitar, por ejemplo, la sedimentación o facilitar el arrastre del polvo por las fibras.

En la PAEK sulfonada, los grupos sulfonados pueden estar presentes como sustituyentes de átomos de hidrógeno en cualquier posición de la molécula.

En particular, los grupos sulfonados pueden estar presentes como sustituyentes de átomos de hidrógeno en una o más unidades Ar y Ar' como se ha descrito anteriormente.

- 5 Preferiblemente, los grupos sulfonados están presentes en una o más unidades Ar y Ar' unidas a una unidad éter -O-

Un ejemplo de PAEK sulfonada es la PEKK sulfonada de fórmula genérica (XIII):



- 10 en la que a, b y c representan cada uno independientemente 0 o un número entero. Se entiende que, en la fórmula anterior, los grupos ácido sulfónico también pueden estar reemplazados total o parcialmente por grupos sulfonato.

- 15 La PAEK sulfonada se puede preparar por sulfonación de la correspondiente PAEK o por polimerización de monómeros sulfonados, o mezclas de monómeros sulfonados y no sulfonados. La reacción de sulfonación de la PAEK se puede llevar a cabo, por ejemplo, poniendo la PAEK en presencia de ácido sulfúrico fumante ( $H_2SO_4 + SO_3$ ). La temperatura para llevar a cabo la reacción puede ser, en particular, de 20 a 90°C, preferiblemente de 20 a 60°C. La duración de la reacción puede ser, en particular, de 0,5 a 24 h, preferiblemente de 1 a 8 h. La concentración de PAEK en el ácido es preferiblemente del 1 al 40%, más preferiblemente del 5 al 35% y más preferiblemente del 10 al 30% (en peso).

- 20 Alternativamente, la reacción de sulfonación se puede llevar a cabo en condiciones más suaves, haciendo reaccionar la PAEK en ácido clorosulfúrico ( $ClSO_3H$ ). La temperatura para llevar a cabo la reacción puede ser, en particular, de 0°C a 50°C, preferiblemente de 10 a 25°C. El tiempo de reacción puede ser, en particular, de 1 hora a 12 horas, preferiblemente de 2 horas a 10 horas. La concentración de PAEK en el ácido es preferiblemente del 1 al 40%, más preferiblemente del 5 al 35% y más preferiblemente del 10 al 30% (en peso).

Después de la reacción de sulfonación, se puede recoger el producto de interés, por ejemplo, vertiéndolo en agua fría para que precipite. Se puede lavar con agua fría para eliminar el exceso de ácido y secar.

- 25 Las reacciones anteriores permiten injertar grupos ácido sulfónico en las moléculas.

De este modo, es posible convertir todos o parte de estos grupos ácido sulfónico en grupos sulfonato, mediante puesta en contacto con una base, tal como hidróxido de sodio o de potasio (reacción de neutralización).

- 30 La temperatura para llevar a cabo la reacción de neutralización puede ser, en particular, de 5 a 95°C, preferiblemente de 50 a 80°C. La duración de la reacción puede ser, en particular, de 1 a 50 h, preferiblemente de 1 a 8 h. La concentración de PAEK sulfonada en la solución de base puede ser, en particular, del 5 al 50% en peso, preferiblemente del 10 al 30% en peso.

- 35 La PAEK sulfonada se puede caracterizar por su grado de sulfonación. El grado de sulfonación corresponde al número medio de grupos sulfonados por unidad de repetición en el polímero. A mayor grado de sulfonación, más soluble es la PAEK sulfonada en agua. La solubilidad también depende de la naturaleza de la PAEK, de su masa molar y, en particular, de su cristalinidad. En general, es deseable utilizar el grado mínimo de sulfonación que permita solubilizar la PAEK sulfonada en agua.

En función de la naturaleza de la PAEK y en función del grado de sulfonación, algunas PAEK sulfonadas son solubles en agua a temperatura ambiente, otras solo a una temperatura más alta, por ejemplo 30, o 40 o 50°C.

- 40 Preferiblemente, la PAEK sulfonada es soluble en agua a temperatura ambiente (20°C), lo que facilita el control del baño de impregnación y evita una pérdida de agua induciendo una variación de la viscosidad del baño.

El grado de sulfonación se puede controlar actuando sobre las condiciones de la reacción de sulfonación, incluyendo el tiempo de reacción, la temperatura y la concentración de iones sulfonato.

- 45 Los artículos Sulfonated Poly(aryl ether ketone)s de Ulrich y Rafler en Die Angewandte Makromolekulare Chemie 263:71-78 (1998) y Sulfonated Poly(ether ketone ketone) Ionomers as Proton Exchange Membranes, de Swier *et al.* en Polymer Engineering and Science, DOI 10.1002 / pen.20361 (2005) describen ejemplos de sulfonación de PAEK así como un posible ajuste de las condiciones de reacción.

El grado de sulfonación se puede determinar mediante valoración ácido-base, por ejemplo, con hidróxido de sodio. A modo de ejemplo, se puede tomar una porción de prueba de 1 a 2 g de PAEK sulfonada, disolver en 60 ml de agua pura (por ejemplo, de calidad HPLC) mientras se agita, por ejemplo, 15 minutos, y a continuación, llevar a cabo una

dosificación de sosa a 0,01 N.

El grado de sulfonación de la PAEK sulfonada puede variar, en particular, de 0,01 a 0,05; o de 0,05 a 0,1; o de 0,1 a 0,2; o de 0,2 a 0,5; o de 0,5 a 1; o de 1 a 2; o de 2 a 3; o de 3 a 4. Pueden ser particularmente adecuados intervalos de 0,1 a 1 y de 0,1 a 0,5.

- 5 El grado de neutralización de los grupos sulfonados corresponde a la proporción molar de grupos sulfonato con relación a todos los grupos sulfonados.

El grado de neutralización se puede controlar actuando sobre la cantidad de base que se pone en contacto con la PAEK sulfonada. Preferiblemente, se usa una cantidad estequiométrica de base, o un poco menos (0,98 equivalentes), con respecto a los grupos sulfonados.

- 10 El grado de neutralización se puede determinar por valoración midiendo la acidez residual con hidróxido de sodio.

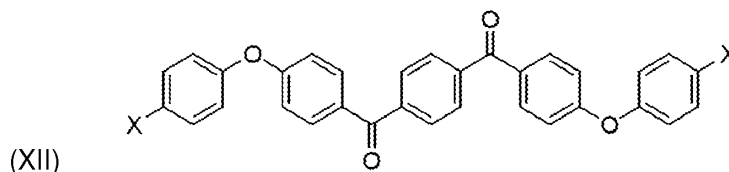
Preferiblemente, el grado de neutralización de la PAEK sulfonada es del 50% al 100%, más preferiblemente del 75% al 100% y más preferiblemente del 95% al 100%.

La neutralización permite limitar la degradación de la resina de PAEK por la PAEK sulfonada.

Las mezclas de diferentes PAEK sulfonadas se consideran en la presente descripción como PAEK sulfonadas.

- 15 Los autores de la presente invención han descubierto además que la sulfonación de las PAEK descritas anteriormente se puede aplicar exactamente del mismo modo a una aril-éter-cetona no polimérica. En particular, es posible producir de este modo 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno sulfonado.

A modo de ejemplo, este 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzeno sulfonado puede corresponder a la siguiente fórmula (XII):



- 20 donde cada X representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo sulfonado, representando al menos una de las dos X un grupo sulfonado.

Preferiblemente, cada X representa un grupo sulfonado.

#### Suspensión de polvo de resina

- 25 Según la invención, se prepara una composición añadiendo el polvo de resina de PAEK a una solución acuosa para formar una suspensión o dispersión.

Por "suspensión" o "dispersión" se entiende una composición heterogénea que comprende una fase líquida y una fase sólida. La fase líquida es acuosa y contiene la PAEK sulfonada o la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, así como otros aditivos, si se desea. La fase sólida comprende o consiste esencialmente en el polvo de resina de PAEK.

- 30 Para garantizar la homogeneidad óptima de la suspensión y una buena impregnación posterior de las fibras, se prefiere que el polvo de resina esté finamente dividido. Más específicamente, se prefiere que el polvo de resina de PAEK tenga un diámetro medio  $Dv_{50}$  que varía de 1 a 300  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 5 a 100  $\mu\text{m}$  y muy particularmente de 10 a 50  $\mu\text{m}$ , medido según la norma ISO 13 320.

- 35 Preferiblemente, el contenido de polvo de resina de PAEK o, de aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, en esta composición varía de 1 a 50%, preferiblemente de 10 a 40% y muy particularmente de 25 a 35% en peso (con respecto al peso de la composición total).

La PAEK sulfonada, o la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, se usa como agente dispersante, o tensioactivo, en la composición. La PAEK sulfonada, o la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, está presente en la fase acuosa de la composición.

- 40 En algunas formas de realización, la proporción en peso de PAEK sulfonada o, aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, con respecto a la suma de resina de PAEK y PAEK sulfonadas, o respectivamente con respecto a la suma de aril-éter-cetona no polimérica sulfonada y resina de PAEK, es del 0,1 al 0,2%; o del 0,2 al 0,5%; o del 0,5 al 1%; o del 1 al 2%; o del 1 al 5%; o del 5 al 10%. Es particularmente adecuado un intervalo de 0,5 a 5%.

La proporción en peso óptima se puede seleccionar en función de la cantidad de polvo a dispersar, su tamaño de partículas y su apariencia superficial.

La PAEK sulfonada puede ser o no de la misma naturaleza que la PAEK de la resina.

La fase acuosa de la composición puede comprender opcionalmente uno o más de otros tensioactivos distintos de PAEK sulfonada o aril-éter-cetona no polimérica sulfonada. Sin embargo, se prefiere que no esté presente ningún otro tensioactivo para proporcionar la función de dispersión.

- 5 Por "*utilización como agente dispersante*" se entiende que la PAEK sulfonada o la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada permite mejorar la dispersión del polvo de resina de PAEK en la solución acuosa, y más particularmente reducir el tiempo de dispersión. Por lo tanto, cuando se introduce en una solución acuosa de PAEK sulfonada a 25°C, o en una solución acuosa de la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada a 25°C, una cantidad de un 20% en peso con respecto al peso de la dispersión final de polvo de PAEK que tiene un  $D_{v50}$  medio de 20  $\mu\text{m}$  y que este polvo se dispersa en la solución con agitación moderada, la presencia de la PAEK sulfonada, o respectivamente de la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, permite obtener una dispersión homogénea en un tiempo inferior a 3 h, preferiblemente inferior a 2 h, mientras que, en las mismas condiciones pero en ausencia de PAEK sulfonada, o respectivamente en ausencia de aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, no se obtiene una dispersión homogénea.

- 15 La fase acuosa de la dispersión puede comprender, si es necesario, otros aditivos tales como agentes espesantes, agentes antiespumantes, agentes biocidas. Preferiblemente, para limitar la presencia de aditivos en los semiproductos y los problemas potenciales asociados, la cantidad total de otros aditivos no supera el 4% en peso, en particular el 3% y muy particularmente el 2% en peso o incluso el 1% en peso de la composición total.

Más preferiblemente, la fase acuosa de la dispersión no contiene otros aditivos y, en particular, no contiene agentes espesantes.

- 20 La fase acuosa de la dispersión está constituida principalmente de agua. La fase acuosa de la dispersión comprende al menos el 60%, preferiblemente el 70%, más preferiblemente al menos el 80% y muy particularmente al menos el 90% en peso de agua. El agua utilizada para preparar la dispersión es preferiblemente agua desmineralizada.

La dispersión y, más particularmente, su fase acuosa puede comprender además uno o más compuestos orgánicos volátiles.

- 25 Por "*compuesto orgánico volátil*" se entiende un compuesto que contiene al menos el elemento carbono y uno o más de los elementos seleccionados de hidrógeno, halógenos, oxígeno, azufre, fósforo, silicio y nitrógeno, con la excepción de óxidos de carbono y carbonatos y bicarbonatos, el compuesto que tiene una temperatura de ebullición a presión atmosférica menor de 200°C, y preferiblemente menor de 150°C, más preferiblemente menor de 120°C y muy particularmente menor de 100°C.

- 30 Estos compuestos orgánicos volátiles, solubles en agua en las condiciones de utilización, se pueden seleccionar en particular de las familias de alcoholes, cetonas, aldehídos, ésteres de ácidos carboxílicos, glicoles y éteres.

- 35 En ciertas formas de realización, como compuesto orgánico volátil, se utiliza un alcohol seleccionado de etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 1-metoxi-2-propanol, 1-etoxi-2-propanol y sus mezclas, un glicol seleccionado de etilenglicol, propilenglicol y sus mezclas, una cetona tal como acetona, un éter o bien un éster de ácido carboxílico seleccionado de acetato de metilo, acetato de etilo y acetato de propilo, y mezclas de los mismos.

Son particularmente preferidos los compuestos orgánicos volátiles que forman un azeótropo con el agua, facilitando su eliminación, tales como etanol, acetato de metilo, acetato de propilo y mezclas de los mismos.

- 40 La adición de tales compuestos orgánicos volátiles a la fase acuosa puede permitir reducir el contenido de tensioactivo necesario para estabilizar la resina de PAEK en la dispersión y/o aumentar la viscosidad de la dispersión asegurando una mejor humectación de las partículas dispersadas. Su volatilidad asegura que no permanezcan en la resina, a diferencia de los aditivos no volátiles habituales que luego corren el riesgo de descomponerse en especies reactivas a la fusión de la resina.

- 45 La fase acuosa de la dispersión puede comprender preferiblemente del 0 al 50%, más preferiblemente del 1 al 40%, o del 5 al 30%, o del 10 al 25% en peso de uno o más compuestos volátiles. El contenido de estos compuestos se ajusta para evitar la precipitación del tensioactivo.

La dispersión obtenida tiene preferiblemente una viscosidad dinámica, medida a 25°C bajo un esfuerzo cortante de  $6,8 \text{ s}^{-1}$  en un viscosímetro Brookfield DVT2T Extra, de 0,1 Pa·s a 20 Pa·s, en particular de 0,1 a 5 Pa·s, en particular de 0,3 a 3 Pa·s y muy particularmente de 0,5 a 2 Pa·s.

- 50 La dispersión se puede llevar a cabo de una manera conocida *per se*. Por ejemplo, se puede preparar introduciendo la cantidad requerida de agua en un recipiente de volumen adecuado y equipado con un dispositivo de agitación apropiado, añadiendo a continuación el agente de dispersión, así como el otro aditivo(s), si fuera necesario. Si fuera necesario, la mezcla se agita hasta obtener una solución homogénea. A continuación, se introduce el polvo de resina de PAEK en la solución acuosa, seguido de agitación hasta que se obtiene una dispersión estable.

Las adiciones y mezclas para la preparación de la dispersión se pueden llevar a cabo en particular a una temperatura de 10 a 95°C, preferiblemente de 20 a 60°C. La elección de una temperatura adecuada puede llevarse a cabo particularmente en función de la solubilidad de la PAEK sulfonada o de la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada en agua. Es preferible usar una temperatura relativamente alta si la PAEK sulfonada, o respectivamente la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, es relativamente poco soluble en agua, mientras que puede ser adecuada una temperatura más baja y particularmente, la temperatura ambiente si la solubilidad de la PAEK sulfonada, o respectivamente la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, en agua es alta.

5

#### Proceso de preparación de un semiproducto

Por "*semiproducto*" se entiende un producto que comprende una resina y fibras de refuerzo, que se utiliza como producto intermedio en la fabricación de materiales compuestos. En particular, los semiproductos pueden ser preimpregnados en forma de capas unidireccionales de mechas, de tejidos o, alternativamente, de mezclas de fibras y matrices.

10

Las fibras de refuerzo utilizadas para la fabricación de semiproductos se pueden seleccionar de todas las fibras susceptibles de ser utilizadas como refuerzo en la fabricación de piezas de materiales compuestos.

15

Por lo tanto, pueden ser fibras de vidrio, fibras de cuarzo, fibras de carbono, fibras de grafito, fibras de sílice, fibras metálicas tales como fibras de acero, fibras de aluminio o fibras de boro, fibras cerámicas tales como carburo de silicio o fibras de carburo de boro, fibras orgánicas sintéticas tales como fibras de aramida o fibras de poli(p-fenileno benzobisoxazol), más conocido por las siglas PBO, o fibras de PAEK, o mezclas de tales fibras.

Preferiblemente, son fibras de carbono o fibras de vidrio, y más particularmente fibras de carbono.

20

Preferiblemente, las fibras no se han sometido a ensimaje. Cuando se aplica el tratamiento de ensimaje, el ensimaje se adapta preferiblemente a la matriz, en particular porque no da lugar a productos de degradación que sean perjudiciales para la matriz.

Las fibras de refuerzo utilizadas son generalmente continuas.

25

Preferiblemente, están en forma de fibras unidireccionales, por ejemplo, en forma de hilos que agrupan varios miles de filamentos elementales (típicamente de 3000 a 48000) que miden, por ejemplo, de 6 a 10 µm de diámetro para fibras de carbono. Este tipo de fibra se conoce con el nombre de mechas (del inglés "*rovings*").

No obstante, las fibras también pueden estar organizadas de otra manera, por ejemplo, en forma de fieltro o tejidos obtenidos por tejido de mechas.

30

Los semiproductos de acuerdo con la invención se pueden fabricar de manera convencional, implementando la dispersión como se ha descrito anteriormente.

Más específicamente, se pueden obtener introduciendo y haciendo circular las fibras de refuerzo en un baño de dispersión tal como se ha descrito anteriormente. A continuación, las fibras impregnadas con polvo de resina de PAEK se sacan del baño y se elimina el agua, por ejemplo, secando en un horno de infrarrojos. Las fibras secas impregnadas se calientan luego hasta que la resina se derrite, para permitir que las fibras se recubren con la resina de PAEK. A continuación, las fibras revestidas obtenidas se conforman eventualmente, por ejemplo, mediante calandrado. Esta etapa puede permitir texturizar y asegurar el dimensionado del semiproducto.

35

Preferiblemente, los semiproductos según la invención contienen del 1 al 99% en peso, preferiblemente del 30 al 90%, en particular del 50 al 80% en peso, y en particular del 60 al 70% en peso de fibras de refuerzo.

40

Los semiproductos obtenidos de acuerdo con esto se pueden utilizar en particular para la fabricación de piezas compuestas.

Las piezas compuestas se obtienen, por ejemplo, fabricando primero una preforma, en particular colocando o cubriendo los semiproductos preimpregnados en un molde. La pieza compuesta se obtiene luego por consolidación, etapa durante la cual se calienta la preforma, generalmente a presión en un autoclave, para ensamblar los semiproductos por fusión. Preferiblemente, los semiproductos fabricados según la invención pueden consolidarse fuera de un autoclave, por ejemplo en un depósito de vacío colocado en un horno.

45

Los semiproductos fabricados según el procedimiento de la invención se caracterizan en particular por una resina cuya viscosidad cambia poco a pesar de las altas temperaturas requeridas para su fabricación con el fin de fundir la resina.

En los procesos de fabricación de piezas compuestas, los semiproductos se someten a diversos ciclos térmicos a presión o a vacío para ensamblarlos para formar la pieza compuesta y/o darle forma.

50

Los productos compuestos fabricados según el procedimiento de la invención se caracterizan en particular por una resina cuya viscosidad ha cambiado poco a pesar de las altas temperaturas requeridas para su fabricación.

Durante estas etapas, es importante que la viscosidad de la matriz no sea demasiado alta, para garantizar que los semiproductos se ajusten bien a las formas del molde. La viscosidad de la matriz también permite garantizar un buen flujo durante la consolidación y así evitar defectos superficiales tales como pliegues.

- 5 A continuación, los semiproductos pueden ensamblarse, por ejemplo, mediante drapeado manual o automático o mediante deposición robotizada, y moldearse por consolidación, para la fabricación de piezas compuestas. Las piezas compuestas así fabricadas pueden procesarse adicionalmente para obtener conjuntos de piezas compuestas complejas. Así, es posible la consolidación conjunta de piezas compuestas, proceso generalmente llevado a cabo en autoclave mediante un nuevo ciclo térmico, o mediante soldadura de piezas entre sí mediante calentamiento local.

### **EJEMPLOS**

- 10 Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

#### Ejemplo 1: Preparación de una S-PEKK no neutralizada

- 15 Se combinan a 0°C una PEKK producida por Arkema, referencia Kepstan® 6004 PF (10 g), que tiene un MVI (índice de fluidez en volumen) de 23,4 cm<sup>3</sup>/10min (a 380°C con una carga de 1 kg), con ClSO<sub>3</sub>H (38,8 g). A continuación, la mezcla se agita vigorosamente y se calienta a 50°C durante 6 horas. A continuación, la mezcla se enfría a 0°C y se añade diclorometano (50 ml) para diluir la mezcla. A continuación, el exceso de ácido se inactiva con agua (100 ml). Se forma un sólido, se filtra y se lava con abundante agua para eliminar el ácido residual. Finalmente, el sólido se seca en un horno a vacío durante 2 horas a 120°C.

Por valoración ácido-base con hidróxido de sodio se determina un grado de sulfonación de 0,38.

#### Ejemplo 2: Preparación de una S-oPEKK no neutralizada

- 20 Se sulfona un oligómero de PEKK (10 g) con una masa molecular de 2600 g/mol según las condiciones del Ejemplo 1.

Por valoración con hidróxido de sodio, se determina un grado de sulfonación de 0,21.

- 25 Se puede utilizar el mismo protocolo con 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno. Nótese que a temperatura ambiente, el 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno sulfonado con un grado de sulfonación de 2 no es soluble en agua pero es dispersable en agua con agitación.

#### Ejemplo 3: Preparación de un oligómero sulfonado neutralizado S-oPEKK-Na

A partir del producto del Ejemplo 2, se determina el grado de sulfonación por valoración ácido-base, y la PEKK sulfonada neutralizada se prepara haciendo reaccionar el oligómero sulfonado con un equivalente de hidróxido de sodio con respecto a los grupos funcionales sulfónicos en agua a reflujo.

- 30 Ejemplo 4: Preparación de una S-PEEK no neutralizada

- 35 Se combina a 0°C una PEEK producida por Victrex (calidad 150G, 10 g), que tiene un MVI (índice de fluidez en volumen) de 49 cm<sup>3</sup>/10min (a 380°C bajo una carga de 5 kg), con ClSO<sub>3</sub>H (38,8 g). A continuación, la mezcla se agita vigorosamente y se calienta a 50°C durante 6 horas. A continuación, la mezcla se enfría a 0°C y se añade diclorometano (50 ml) para fluidificar la mezcla. A continuación, el exceso de ácido se inactiva con agua (100 ml). Se forma un sólido, se filtra y se lava con abundante agua para eliminar el ácido residual. Finalmente, el sólido se seca en un horno a vacío durante 2 horas a 120°C.

Por valoración ácido-base con hidróxido de sodio se determina un grado de sulfonación de 1,13.

#### Ejemplo 5: Preparación de una S-PEEK neutralizada

- 40 A partir del producto del Ejemplo 4, se determina el grado de sulfonación por valoración ácido-base, y la PEEK sulfonada neutralizada se prepara por reacción de la misma con un equivalente de hidróxido de sodio con respecto a los grupos funcionales sulfónicos en agua caliente a reflujo.

#### Ejemplo 6: Propiedades de dispersión y estabilidad térmica

Se prepararon dispersiones de polvo de PEKK. La PEKK utilizada es suministrada por Arkema con la referencia 7002 PT. El Dv50 del polvo es de aproximadamente 20 µm.

- 45 Se prepararon así las siguientes mezclas y luego se calentaron a reflujo:

- A (comparativo): PEKK 7002PT (1 g) + agua (9 g).
- B (comparativo): tensioactivo Brij® S100 de Sigma Aldrich (0,01 g) + PEKK 7002PT (0,99 g) + agua (9 g).

- C: S-oPEKK (0,01 g) + PEKK 7002PT (0,99 g) + agua (9 g).
  - D: S-oPEKK (0,05 g) + PEKK 7002PT (0,95 g) + agua (9 g).
  - E: S-oPEKK Na (0,05 g) + PEKK 7002PT (0,95 g) + agua (9 g).
  - F: S-PEEK (0,05 g) + PEKK 7002PT (0,95 g) + agua (9 g).
- 5 • G: S-PEEK Na (0,05 g) + PEKK 7002PT (0,95 g) + agua (9 g).

La calidad de las dispersiones se estudió visualmente, en un pastillero. Se considera que una dispersión es buena si la mezcla es fluida y poco o nada de polvo de PEKK se adhiere a las paredes del pastillero (aparte de la fase líquida) después de agitar. Se considera que no se obtiene dispersión si la mezcla es espesa y se observa falta de mezcla, con presencia de residuos de PEKK no húmedos. Se observa que el tiempo de dispersión es menor de 2 h cuando la solución acuosa contiene 1% en peso de PAEK sulfonada y menor de 1 h cuando contiene 5% en peso de PAEK sulfonada.

10

A continuación, el agua de las muestras se evaporó en un evaporador rotatorio y los sólidos obtenidos se secaron a vacío a 120°C durante 2 horas. A continuación, se midió la temperatura de cristalización de cada material después de 30 minutos a 380°C. En efecto, esto se ve afectado por los cambios estructurales en la PEKK.

15 Una disminución de esta temperatura se explica por modificaciones químicas significativas del polímero o por reacciones de extensión de cadena asociadas, por ejemplo, con fenómenos de ramificación.

Los resultados se resumen en la tabla siguiente:

Muestra	Calidad de la dispersión	Temperatura de cristalización
A	Sin dispersión	269°C
B	Buena dispersión	250°C
C	Dispersión aceptable	270°C
D	Buena dispersión	259°C
E	Buena dispersión	268°C
F	Buena dispersión	Amorfo
G	Buena dispersión	263°C

20 También se observa que una PEKK impregnada mediante una dispersión que comprende una de las PAEK sulfonadas preparadas como agente dispersante tiene una estabilidad térmica mayor que la de la PEKK impregnada con 1% de tensioactivo comercial.

## REIVINDICACIONES

1. Utilización de una poli-aril-éter-cetona sulfonada o de una aril-éter-cetona no polimérica sulfonada como dispersante para un polvo de resina de poli-aril-éter-cetona en una solución acuosa.
- 5 2. Utilización según la reivindicación 1, donde la poli-aril-éter-cetona se elige del grupo formado por poli-éter-cetonas (PEK), poli-éter-éter-cetonas (PEEK), poli-éter-éter-cetona-cetonas (PEEKK), poli-éter-cetona-cetonas (PEKK), poli-éter-cetona-éter-cetonas-cetonas (PEKEKK), poli-éter-éter-cetona-éter-cetonas (PEEKEK), poli-éter-éter-éter-cetonas (PEEEK), poli-éter-difenil-éter-cetonas (PEDEK), mezclas de las mismas y copolímeros que las comprenden, siendo la poli-aril-éter-cetona preferiblemente una poli-éter-cetona-cetona (PEKK).
- 10 3. Utilización según la reivindicación 1 o 2, donde la poli-aril-éter-cetona sulfonada se elige del grupo formado por poli-éter-cetonas (PEK) sulfonadas, poli-éter-éter-cetonas (PEEK) sulfonadas, poli-éter-éter-cetona-cetonas (PEEKK) sulfonadas, poli-éter-cetona-cetonas (PEKK) sulfonadas, poli-éter-cetona-éter-cetona-cetonas (PEKEKK) sulfonadas, poli-éter-éter-cetona-éter-cetonas (PEEKEK) sulfonadas, poli-éter-éter-éter-cetonas (PEEEK) sulfonadas, poli-éter-difenil-éter-cetonas (PEDEK) sulfonadas, mezclas de las mismas y copolímeros que las comprenden.
- 15 4. Utilización según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada es 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno sulfonado.
5. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde la poli-aril-éter-cetona sulfonada o la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada tiene un grado de sulfonación de 0,01 a 4, preferentemente de 0,1 a 1 y más preferentemente de 0,1 a 0,5.
- 20 6. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde la poli-aril-éter-cetona sulfonada o la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada tiene grupos sulfonados seleccionados de grupos ácido sulfónico y/o grupos sulfonato, siendo la proporción molar de grupos sulfonato en la poli-aril-éter-cetona sulfonada o, respectivamente, en la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, con respecto a la cantidad total de grupos sulfonados, preferiblemente mayor o igual al 50%, más preferiblemente mayor o igual al 80%.
- 25 7. Composición que comprende un polvo de resina de poli-aril-éter-cetona suspendido en una solución acuosa, comprendiendo también la composición una poli-aril-éter-cetona sulfonada o una aril-éter-cetona no polimérica sulfonada.
- 30 8. Composición según la reivindicación 7, donde la poli-aril-éter-cetona se selecciona del grupo formado por poli-éter-cetonas (PEK), poli-éter-éter-cetonas (PEEK), poli-éter-éter-cetona-cetonas (PEEKK), poli-éter-cetona-cetonas (PEKK), poli-éter-cetona-éter-cetona-cetonas (PEKEKK), poli-éter-éter-cetona-éter-cetonas (PEEKEK), poli-éter-éter-éter-cetonas (PEEEK), poli-éter-difenil-éter-cetonas (PEDEK), mezclas de las mismas y copolímeros que las comprenden, siendo la poli-aril-éter-cetona preferiblemente una poli-éter-cetona-cetona (PEKK).
- 35 9. Composición según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, donde la poli-aril-éter-cetona sulfonada se selecciona del grupo formado por poli-éter-cetonas (PEK) sulfonadas, poli-éter-éter-cetonas (PEEK) sulfonadas, poli-éter-éter-cetona-cetonas (PEEKK) sulfonadas, poli-éter-cetona-cetonas (PEKK) sulfonadas, poli-éter-cetona-éter-cetonas (PEKEKK) sulfonadas, poli-éter-éter-cetona-éter-cetonas (PEEKEK) sulfonadas, poli-éter-éter-éter-cetonas (PEEEK) sulfonadas, poli-éter-difenil-éter-cetonas (PEDEK) sulfonadas, mezclas de las mismas y copolímeros que las comprenden.
- 40 10. Composición según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, donde la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada es 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno sulfonado.
- 45 11. Composición según una de las reivindicaciones 7 a 10, donde la poli-aril-éter-cetona sulfonada o la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada tiene un grado de sulfonación de 0,01 a 4, preferentemente de 0,01 a 1 y más preferentemente de 0,1 a 0,5.
12. Composición según una de las reivindicaciones 7 a 11, donde la poli-aril-éter-cetona sulfonada o la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada tiene grupos sulfonados seleccionados de grupos ácido sulfónico y/o grupos sulfonato, siendo la proporción molar de grupos sulfonato en la poli-aril-éter-cetona sulfonada o, respectivamente, en la aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, con respecto a la cantidad total de grupos sulfonados, preferiblemente mayor o igual al 50%, preferiblemente mayor o igual al 80%.
- 50 13. Composición según una de las reivindicaciones 7 a 12, donde el contenido en masa de poli-aril-éter-cetona sulfonada o de aril-éter-cetona no polimérica sulfonada, con respecto al polvo de resina de poli-aril-éter-cetona, es del 0,1% al 20%, preferentemente del 0,5% al 5%.
14. Proceso de preparación de un semiproducto que comprende una resina de poli-aril-éter-cetona y fibras de refuerzo, que comprende:
  - la provisión de una composición según una de las reivindicaciones 7 a 13, y la impregnación de fibras de refuerzo con esta composición;

- el secado de las fibras de refuerzo impregnadas;
- el calentamiento de las fibras de refuerzo impregnadas para fundir la poli-aril-éter-cetona; y
- opcionalmente, una etapa de calandrado.

15. Proceso de preparación según la reivindicación 14, donde las fibras de refuerzo son fibras de carbono.

5 16. Proceso de preparación según la reivindicación 14 o 15, donde el semiproducto se elige de un preimpregnado o una cinta.

17. Semiproducto que puede prepararse según el proceso de una de las reivindicaciones 14 a 16.

18. Utilización de un semiproducto según la reivindicación 17, para la fabricación de materiales compuestos.