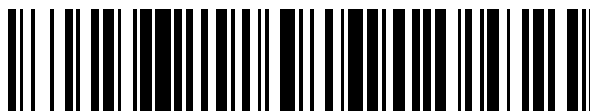


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 493 041**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2009 E 09796731 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2373721**

54 Título: **Polietercetona aromática acetilénica**

30 Prioridad:

**22.12.2008 SE 0802639**  
**02.03.2009 WO PCT/SE2009/000112**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.09.2014**

73 Titular/es:

**NEXAM CHEMICAL AB (100.0%)**  
**Medicon Village, Scheelevägen 2**  
**223 81 Lund, SE**

72 Inventor/es:

**ROSENBERG, JAN-ERIK;**  
**PERSSON, DAVID y**  
**RÖME, DANIEL**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

**ES 2 493 041 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

Polietercetona aromática acetilénica

## 5 Campo de la invención

**[0001]** La presente invención hace referencia a poliéteres aromáticos acetilénicos. Especialmente, hace referencia a polietercetonas aromáticas acetilénicas (PAEK) tales como polieteretercetona acetilénica (PEEK acetilénica). Dichos poliéteres aromáticos acetilénicos son obtenibles mediante la incorporación de al menos un compuesto acetilénico, concretamente un compuesto que tiene al menos un triple enlace de carbono-carbono, como grupo terminal del extremo, como grupo pendiente y/o como grupo dentro de la cadena polimérica, a dicho poliéter aromático. En un aspecto adicional, la presente invención hace referencia a una composición que comprende dicho poliéter aromático acetilénico. En aún otros aspectos, la presente invención hace referencia a un artículo moldeado que comprende dicho poliéter aromático acetilénico o dicha composición. El poliéter de dicho artículo moldeado está preferiblemente reticulado.

## Antecedentes

**[0002]** Las poliimidas son polímeros que comprenden enlaces imida. Se sintetizan típicamente mediante la condensación de monómeros de anhídrido de ácido carboxílico, tales como dianhídrido piromelítico, con monómeros de diamina tales como 4,4'-oxidianilina. Las poliimidas obtenidas mediante la condensación de dianhídrido piromelítico y 4,4'-oxidianilina se comercializan con las marcas comerciales Vespel y Meldin. Los materiales de poliimida son ligeros, flexibles, resistentes al calor y a los productos químicos.

**[0003]** Adicionalmente, las poliimidas termoendurecibles tienen propiedades inherentemente buenas tales como propiedades de desgaste y fricción, buenas propiedades eléctricas, resistencia a la radiación, buena estabilidad a temperatura criogénica y buenas propiedades retardantes de llama. Por lo tanto, se usan en la industria electrónica para cables flexibles, como película aislante en alambre esmaltado y para tubos de uso médico. Los materiales de poliimida se usan también en aplicaciones expuestas a alta o baja temperatura como piezas estructurales en que las buenas propiedades térmicas son un prerrequisito para la función.

**[0004]** Sin embargo, se requiere un procesamiento complicado para conformar una pieza de poliimida termoendurecible, ya que el comportamiento de curado implica el crecimiento molecular mediante polimerización, y ya que la reacción de crecimiento es una condensación con eliminación de agua. Adicionalmente, el agua o la humedad actúan como plastificante para poliimidas y reducen la temperatura de transición vítrea, así como la resistencia térmica y química. Por tanto, disminuyen propiedades como la resistencia al desgaste.

**[0005]** Los procedimientos de procesamiento requeridos para el procesamiento tradicional de poliimida hasta piezas estructurales, concretamente curado en autoclave, conformación mecánica o moldeo por inyección-reacción en estructuras de refuerzo de fibra preformadas, son tediosos e inadecuados para la producción de grandes series de artículos.

**[0006]** El documento US 2008/175139 da a conocer una composición de material para un medio de registro en dispositivos de almacenamiento de datos de fuerza atómica. La composición incluye uno más copolímeros de poli(ariletercetona), incluyendo cada uno de los uno o más de copolímeros de poli(ariletercetona) (a) un primer monómero que incluye una ariletercetona y (b) un segundo monómero que incluye una ariletercetona y un resto reticulante de unión a hidrógeno, siendo el resto capaz de formar dos o más enlaces de hidrógeno a temperatura ambiente, teniendo cada uno de los uno o más de los copolímeros de poli(ariletercetona) dos extremos terminales y teniendo cada extremo terminal un resto de feniletinilo. La reticulación covalente y por enlaces de hidrógeno de los oligómeros de poli(ariletercetona) puede ajustarse para coincidir con los parámetros térmicos y de fuerza requeridos en ciclos de lectura-escritura-borrado.

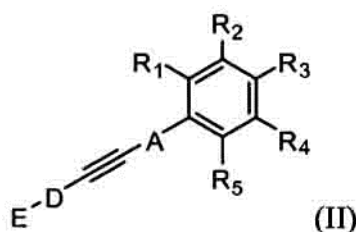
**[0007]** El documento WO 2005/014693 da a conocer un procedimiento de fabricación de un polímero intrínsecamente conductor reticulando al menos una parte de un precursor de polímero intrínsecamente conductor en estado sólido, estado hinchado o combinaciones que comprenden al menos uno de los estados anteriores, caracterizándose el estado hinchado por ser aquel en el que el precursor de polímero intrínsecamente conductor aumenta de volumen tras exposición a un disolvente sin disolverse completamente en el disolvente.

**[0008]** Por consiguiente, existe la necesidad de un material que pueda usarse en aplicaciones en las que se

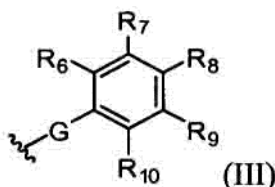
usan actualmente polímidas, pero siendo dicho material más fácil de procesar.

**Resumen**

- 5 **[0009]** Por consiguiente, la presente invención busca preferiblemente mitigar, aliviar, eliminar o evitar una o más de las deficiencias anteriormente identificadas en la materia y las desventajas, individualmente o en cualquier combinación, y resuelve al menos los problemas anteriormente mencionados proporcionando una polietercetona aromática reticulable que comprende al menos dos residuos, comprendiendo cada uno un triple enlace de carbono-carbono acetilénico, en el que
- 10 uno de dichos dos residuos está presente en dicha polietercetona como grupo pendiente o como residuo, siendo el triple enlace de carbono-carbono parte de la cadena polimérica;
- 15 el otro de dichos dos residuos está presente en dicha polietercetona como grupo terminal del extremo;
- 20 siendo obtenible dicha polietercetona aromática reticulable mediante la copolimerización de al menos dos monómeros aromáticos, dando lugar a un enlace éter y/o un enlace de cetona tras la polimerización, y al menos dos compuestos acetilénicos, o sometiendo al menos una polietercetona aromática a reacción con al menos dos compuestos acetilénicos; y dichos dos compuestos acetilénicos se seleccionan independientemente de compuestos según la fórmula II



- 25 en la que
- R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, hidroxilo, haluro de acilo, nitro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub> y un residuo según la fórmula (III);
- 30 R<sub>2</sub> a R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, hidroxilo, haluro de acilo, nitro y un residuo según la fórmula (III);
- "A" es un enlace directo, un grupo enlazante electrodonante tal como metileno, o un enlace éter (-O-), o un grupo enlazante electroattractor tal como un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-);
- 35 "D" es un enlace directo, un grupo enlazante electrodonante tal como metileno, o un enlace éter (-O-), o un grupo enlazante electroattractor tal como un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-);
- "E" se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub> y un residuo según la fórmula (IV); la fórmula (III) es un residuo como se representa a continuación
- 40

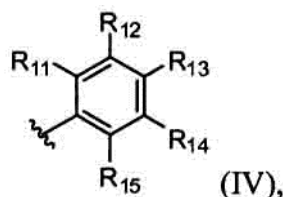


- en la que
- 45 R<sub>6</sub> a R<sub>10</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, hidroxilo, nitro y haluro de acilo;

"G" es un enlace directo, un grupo enlazante electrodonante tal como metileno, o un enlace éter (-O-), o un grupo enlazante electroattractor tal como un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-); y

5 la línea ondulada indica el punto de acoplamiento;

la fórmula (IV) es un residuo como se representa a continuación



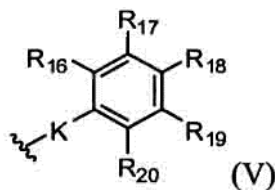
10 en la que

R<sub>11</sub> y R<sub>15</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, hidroxilo, haluro de acilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub> y un residuo según la fórmula (V);

15 R<sub>12</sub> a R<sub>14</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, hidroxilo, haluro de acilo, nitro y un residuo según la fórmula (V); y la línea ondulada indica el punto de acoplamiento;

la fórmula (V) es un residuo como se representa a continuación

20



en la que

25 R<sub>16</sub> a R<sub>20</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, hidroxilo, nitro y haluro de acilo;

"K" es un enlace directo, un grupo enlazante electrodonante tal como metileno, o un enlace éter (-O-), o un grupo enlazante electroattractor tal como un enlace carbonilo (-C(O)-); y

30 la línea ondulada indica el punto de acoplamiento.

[0010] Otro aspecto de la invención se refiere a una polietercetona aromática reticulada que puede obtenerse mediante reticulación de dicha polietercetona aromática reticulable.

35

[0011] Otro aspecto de la invención se refiere a una composición que comprende al menos una polietercetona aromática reticulable, en el que dicha composición comprende entre 0,1 y 99,9 % en peso de dicha polietercetona aromática reticulable, al menos un polímero adicional y/o al menos una carga, refuerzo, pigmento, plastificante y/o cualquier otro aditivo.

40

[0012] Otro aspecto de la invención se refiere a un artículo obtenible conformando una polietercetona aromática reticulable o una composición que comprende al menos una polietercetona aromática reticulable.

[0013] Se definen rasgos ventajosos adicionales de la invención en las reivindicaciones dependientes y con respecto a realizaciones dadas a conocer en la presente memoria.

45

### Descripción de realizaciones

**[0014]** Las polietercetonas aromáticas (también conocidas como polímeros de PAEK o simplemente PAEK) tienen propiedades físicas y químicas excelentes y pueden reemplazar a las poliimidas en diversas aplicaciones. Dichas aplicaciones incluyen aplicaciones en las que el polímero va a exponerse a la humedad. Adicionalmente, son otras de dichas aplicaciones las aplicaciones que requieren grandes volúmenes de producción, aplicaciones que requieren moldeo por inyección con baja tolerancia como procedimiento de producción y aplicaciones en las que las propiedades retardantes de llama son importantes.

**[0015]** Sin embargo, los polímeros de PAEK tienen la tendencia a no resistir la deformación progresiva a temperaturas elevadas, parcialmente debido a su baja Tg. También el coeficiente de expansión térmica (CET) puede considerarse como una limitación en aplicaciones dentro del sector electrónico.

**[0016]** Por consiguiente, a pesar del hecho de que las polietercetonas aromáticas tienen propiedades físicas y químicas excelentes y de que se han usado ampliamente durante largo tiempo para resinas, películas, fibras y artículos moldeados, existe la demanda de PAEK con propiedades mejoradas y/o modificadas tales como temperaturas operativas aumentadas y propiedades retenidas durante y después de la exposición, por ejemplo, a condiciones de temperatura, atmósfera, mecánicas y de radiación extremas.

**[0017]** Es un factor importante con respecto a esto la temperatura de transición vítrea (Tg). La Tg para polietercetonas aromáticas tales como polieteretercetonas (también conocidas como PEEK) es típicamente de aproximadamente 140 °C. Esta es demasiado baja para usar el polímero en aplicaciones a alta temperatura, tales como aplicaciones de aviones y aeroespaciales, en las que se usan poliimidas actualmente.

**[0018]** Por consiguiente, las polietercetonas aromáticas no son adecuadas como material de reemplazo para poliimidas en todas las aplicaciones. Para reemplazar las poliimidas en aplicaciones a alta temperatura, tales como en aplicaciones de aviones y aeroespaciales, tiene que aumentarse la Tg del polímero para potenciar las propiedades dependientes de la Tg, tales como temperaturas de termodistorsión y termorresistencia. Adicionalmente, tiene que minimizarse el grado de deformación plástica (comportamiento de fluencia), así como es necesario un aumento de la resistencia química a altas temperaturas. Además, las buenas propiedades de desgaste así como propiedades eléctricas tienen que potenciarse conjuntamente sin afectar a las propiedades de procesamiento que permiten el moldeo por inyección. Las posibilidades de potenciar las propiedades de procesamiento reduciendo la viscosidad en estado fundido extenderían en algunos casos el uso potencial a varias aplicaciones más, tales como en los sectores electrónico y eléctrico.

**[0019]** Se ha encontrado inesperadamente ahora que pueden obtenerse polietercetonas aromáticas reticulables mediante la incorporación de residuos acetilénicos que comprenden triples enlaces de carbono-carbono, por ejemplo como residuo o residuos terminales del extremo, como residuo o residuos pendientes a lo largo del esqueleto molecular y/o como residuo o residuos en los que el triple enlace o enlaces de carbono-carbono son parte de la cadena polimérica, a polietercetonas aromáticas.

**[0020]** El triple enlace de carbono-carbono permite la reticulación, tal como la reticulación acetilénica, de la polietercetona aromática reticulable como mecanismo de reticulación alternativo y/o adicional, implicando por tanto que pueden conseguirse propiedades mejoradas y/o cambiadas, tales como valor del módulo E cambiado, resistencia impactos cambiada y resistencia mejorada frente a la degradación termooxidativa, térmica, oxidativa y/o mecánica. También la Tg puede afectarse por dicha reticulación.

**[0021]** Se ha encontrado que los residuos acetilénicos eran compatibles con los procedimientos de procesamiento termoplástico normales. Por tanto, las polietercetonas aromáticas reticulables pueden procesarse usando procedimientos de procesamiento termoplástico normales, antes de iniciar la reticulación. Adicionalmente, puede obtenerse un material exento de subproductos (exento de contaminación). Además, la Tg (temperatura de transición vítrea) puede aumentarse a un nivel tal que el polímero reticulado pueda usarse en aplicaciones a alta temperatura sin los inconvenientes termoplásticos tradicionales que ponen en riesgo el rendimiento de la aplicación. Además, la reticulación potencia la ya buena resistencia al desgaste de la PAEK. Por tanto, la polietercetona aromática reticulable puede usarse en estructuras primarias de aplicaciones aeroespaciales en que se requiere un nivel extraordinario de resistencia térmica.

**[0022]** Adicionalmente, la polietercetona aromática reticulada puede reemplazar a las poliimidas en aplicaciones a alta temperatura tales como en aplicaciones de aviones, aeroespaciales y otras estructurales en que

se requieren buenas propiedades de temperatura y fluencia.

**[0023]** También se posibilitaría el reemplazo de metal en aplicaciones en que se requiera un bajo peso y un alto volumen de producción. Las aplicaciones en que sea necesario un bajo desgaste y fricción serían otro objetivo donde las poliimidas pueden reemplazarse, especialmente si se entra en aplicaciones sometidas a requisitos de bajo coste y alto volumen, porque el repuesto se realizaría periódicamente. Las aplicaciones con demanda de exposición a un gran calor en entorno húmedo y con demanda de baja fluencia serían típicamente aplicaciones para este material de PAEK reticulado, especialmente si hay demanda de disponibilidad de producción a alto volumen del material usado para minimizar los altos costes de producción de las desviaciones de tolerancia.

**[0024]** Adicionalmente, las polietercetonas aromáticas reticulables son, en comparación con las poliimidas, fáciles de procesar debido a sus propiedades termoplásticas inherentes, que se mantienen durante todo el proceso de producción hasta la última etapa, cuando se cura el polímero, concretamente se reticula. El curado es termoactivado y no empezará hasta que el polímero reticulable se caliente a una temperatura por encima de la temperatura de fusión y procesamiento normal. Por tanto, las polietercetonas aromáticas reticulables son adecuadas para moldeo por inyección, moldeo por compresión o cualquier otro proceso bien conocido que esté basado en un comportamiento no newtoniano de un polímero fundido.

**[0025]** Por consiguiente, las polietercetonas aromáticas reticulables son alternativas adecuadas a las poliimidas que superan varios de los inconvenientes asociados a las poliimidas.

**[0026]** Por tanto, una realización de la presente invención hace referencia a una polietercetona aromática reticulable que comprende al menos un residuo que comprende un triple enlace acetilénico de carbono-carbono.

**[0027]** Dichas polietercetonas aromáticas reticulables que tienen al menos un triple enlace acetilénico de carbono-carbono son obtenibles sometiendo al menos a dos monómeros aromáticos, que dan lugar a un enlace éter y/o enlace de cetona tras la polimerización, tales como 4,4'-dihalogenobenzofenona tales como 4,4'-difluorobenzofenona, 4,4'-dihidroxibenzofenona, hidroquinona, resorcinol, difeniléter, 1,4-difenoxibenceno, 1,3-difenoxibenceno, cloruro de tereftaloilo, cloruro de isoftaloilo o derivados y análogos de los mismos, y al menos un compuesto acetilénico, comprendiendo este al menos un triple enlace de carbono-carbono, a copolimerización, o sometiendo al menos a una polietercetona aromática a reacción con al menos un compuesto acetilénico, teniendo este al menos un triple enlace de carbono-carbono. Dicha polietercetona aromática reticulable comprende por consiguiente al menos un triple enlace de carbono-carbono como grupo terminal del extremo, como grupo pendiente y/o como grupo dentro de la cadena polimérica.

**[0028]** Los monómeros aromáticos preferidos para la síntesis de polietercetonas aromáticas reticulables incluyen 4,4'-difluorobenzofenona, 4,4'-dihidroxibenzofenona, hidroquinona y resorcinol.

**[0029]** Compuesto acetilénico hace referencia a cualquier compuesto, incluyendo monómeros, oligómeros y polímeros, y/o a cualquier grupo químico, comprendiendo dicho compuesto o grupo al menos un triple enlace de carbono-carbono. Preferiblemente, compuesto acetilénico hace referencia a un monómero.

**[0030]** Grupo terminal del extremo, anteriormente y de aquí en adelante, hace referencia a un grupo o residuo que termina una cadena polimérica. Un compuesto acetilénico terminal del extremo es un compuesto monofuncional que actúa terminando la cadena después de la polimerización.

**[0031]** Grupo pendiente, anteriormente y de aquí en adelante, hace referencia a un residuo presente en la cadena polimérica como monómero. La poli-4-etinilfenilalanina es un ejemplo de polímero que tiene un compuesto acetilénico incorporado como grupo pendiente. Un compuesto pendiente es un compuesto bifuncional que actúa propagando la cadena después de la polimerización.

**[0032]** Dentro de la cadena polimérica, cuando se usa con respecto a la incorporación del compuesto acetilénico, anteriormente y de aquí en adelante, hace referencia a una cadena polimérica en la que se ha incorporado el compuesto acetilénico de tal modo que un triple enlace ligue conjuntamente las diferentes partes de la cadena principal polimérica. Como ejemplo, una cadena polimérica que comprende un resto de 4,4'-etin-1,2-il-(1,1'-bifenilo) tendría el compuesto acetilénico dentro de la cadena polimérica.

**[0033]** Tener el grupo reticulante como grupo terminal del extremo afectará a la estabilidad inherente de la cadena polimérica en una extensión limitada, ya que la cadena polimérica lineal no está interrumpida por ningún

grupo distinto de los residuos monoméricos. Sin embargo, cada cadena polimérica puede comprender solo dos sitios de reticulación a menos que la cadena sea ramificada.

**[0034]** Por el contrario, mediante el uso de una cadena polimérica que tiene el grupo reticulante como grupo pendiente, la cadena polimérica puede comprender más de dos sitios reticulantes sin que la cadena tenga que estar ramificada. Adicionalmente, pueden reticularse zonas distintas de los extremos de la cadena polimérica.

**[0035]** Al poner los sitios reticulables en la cadena principal, la temperatura de curado aumenta y así la temperatura de transición vítrea. El material mostrará aún menos comportamiento de fluencia y aumentará también la estabilidad térmica. Adicionalmente, una temperatura de curado aumentada permite el procesamiento a temperaturas elevadas sin iniciar el curado.

**[0036]** Cuando se usa en la presente memoria, "residuo acetilénico" o "residuo que comprende al menos un triple enlace de carbono-carbono" pretende significar un compuesto que comprende al menos un triple enlace de carbono-carbono que se ha incorporado por reacción a una polietercetona aromática, por ejemplo como grupo terminal del extremo, como grupo pendiente a lo largo del esqueleto molecular y/o como grupo en el que el triple enlace de carbono-carbono es parte de la cadena polimérica. De forma similar, compuesto acetilénico pretende significar un compuesto que comprende al menos un triple enlace de carbono-carbono.

**[0037]** En una realización, cuando se usa "poli" para describir un polímero, tales como polietercetonas aromáticas reticulables, pretende significar que el polímero comprende más de 10 unidades repetidas, tal como más de 15 o 20 unidades repetidas. El número de unidades repetidas en un polímero afecta a las propiedades de fusión de los polímeros y puede proporcionar al polímero fundido propiedades pseudoplásticas. Por tanto, al tener un polímero de más de 10 unidades repetidas, tal como más de 15 o 20 unidades repetidas, puede obtenerse un polímero adecuado para moldeo, tal como moldeo por inyección.

**[0038]** En una realización en la que está presente al menos un residuo que comprende al menos un triple enlace de carbono-carbono como grupo pendiente o en cadena, poli como se usa para describir la etercetona aromática se refiere al número total de unidades repetidas en dicho polímero, tanto interrumpidas como no por la presencia de un residuo que comprende al menos un triple enlace de carbono-carbono en la cadena polimérica.

**[0039]** En realizaciones preferidas, el compuesto que tiene al menos un triple enlace acetilénico de carbono-carbono se incorpora a la polietercetona aromática mediante la formación de un enlace éter o mediante el enlazamiento de dos anillos aromáticos mediante un carbonilo. Por consiguiente, se prefiere si el compuesto que tiene al menos un triple enlace acetilénico de carbono-carbono comprende al menos un anillo aromático, estando dicho anillo sustituido con flúor, hidroxilo, halogenoformilo tal como cloroformilo, y/o nitro. Los anillos aromáticos sustituidos con flúor, hidroxilo o nitro pueden incorporarse a la polietercetona aromática mediante sustitución aromática nucleófila. Los anillos aromáticos sustituidos con halogenoformilo pueden incorporarse a la polietercetona aromática mediante acilación de Friedel-Craft.

**[0040]** Adicionalmente, se prefiere según un aspecto que el compuesto que tiene al menos un triple enlace acetilénico de carbono-carbono comprenda un resto de feniletinilo.

**[0041]** Según una realización, las polietercetonas aromáticas (también designadas poliariletercetonas (PAEK)), como se dan a conocer en la presente memoria, son polímeros en los que los anillos aromáticos en la cadena polimérica están exclusivamente ligados por enlaces éter y enlaces de cetona. Preferiblemente, no están presentes en la polietercetona aromática otros tipos de enlace tales como enlaces de tipo alquileo, tales como metileno, sulfona, imida, éster y amida.

**[0042]** Los enlaces de tipo alquileo, éster y amida reducirán la estabilidad térmica y la resistencia química del polímero. Adicionalmente, dichos enlaces promueven la degradación termooxidativa en entornos agresivos y acortan así el ciclo vital del polímero.

**[0043]** La polietersulfona (PES) es un polímero totalmente amorfo. Esto implica que el material que comprende PES puede someterse a fisuración mecanoquímica y degradación química con una estabilidad térmica reducida. Adicionalmente, su procesabilidad es mala y el grupo sulfona es responsable en gran medida de la resistencia química disminuida.

**[0044]** Son ejemplos de polietercetonas aromáticas polímeros tales como polietercetona (PEK) aromática,

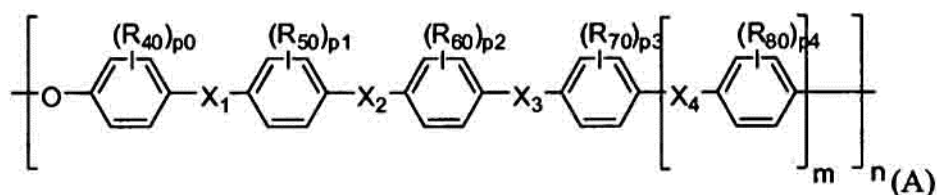
polieteretercetona (PEEK) aromática, polietercetonacetona (PEKK) aromática y polietercetonaetercetonacetona (PEKEKK).

**[0045]** Las polietercetonas aromáticas se caracterizan por su estabilidad térmica y mecánica y las propiedades mecánicas. La parte aromática de un polímero contribuye a la estabilidad térmica y a las propiedades mecánicas y la funcionalidad éter facilita el procesamiento, pero afecta a la estabilidad oxidativa y térmica en una extensión muy limitada.

**[0046]** La polietercetona aromática reticulable es, en una realización preferible, una poli(etercetona) aromática acetilénica, una poli(eteretercetona) aromática acetilénica, una poli(etercetonacetona) aromática acetilénica, una poli(etercetonaetercetonacetona) aromática acetilénica o una poli(etercetonacetonaetercetonacetona) aromática acetilénica. Se entiende por acetilénica que, además de los monómeros usados para sintetizar la polietercetona aromática, se ha incorporado al menos un compuesto acetilénico al polímero.

**[0047]** Las realizaciones preferidas de la polietercetona aromática reticulable son poli(eteretercetona) aromática acetilénica y poli(etercetonacetona) aromática acetilénica. En una realización preferida, la polietercetona aromática reticulable es dicha poli(eteretercetona) aromática acetilénica, que puede designarse también PEEK acetilénica.

**[0048]** Por consiguiente, en una realización la polietercetona aromática reticulable puede ser una polietercetona aromática que comprende al menos un residuo que comprende al menos un triple enlace de carbono-carbono y en que la estructura de la polietercetona aromática puede representarse por la fórmula (A)



25 en la que

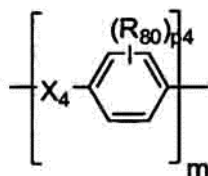
n es el entero que da el grado de polimerización;

30 X<sub>1</sub> a X<sub>4</sub> es "O", concretamente un enlace éter o (CO), concretamente un enlace de tipo cetona;

al menos uno de X<sub>1</sub> a X<sub>4</sub> es C(O);

m es el entero 0 (cero), 1 o 2, si m es 0 (cero), entonces

35



no está presente;

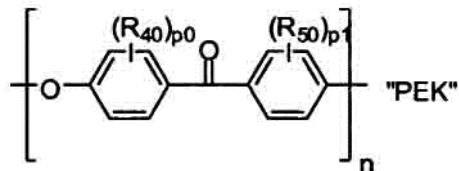
40 p<sub>0</sub> a p<sub>4</sub> son, independientemente entre sí, el entero 0 (cero), 1 o 2; si el entero es 0 (cero), entonces el anillo de fenilo no está sustituido;

R<sub>40</sub>, R<sub>50</sub>, R<sub>60</sub>, R<sub>70</sub> y R<sub>80</sub>, si están presentes, se seleccionan independientemente del grupo consistente en halógeno tal como flúor, cloro y bromo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como metilo, etilo, isopropilo y *terc*-butilo, O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como metoxilo, nitro, ciano, trifluorometilo (concretamente CF<sub>3</sub>), fenilo, fenoxilo y -C(O)Ph.

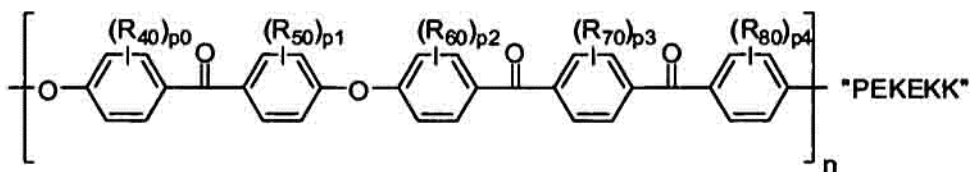
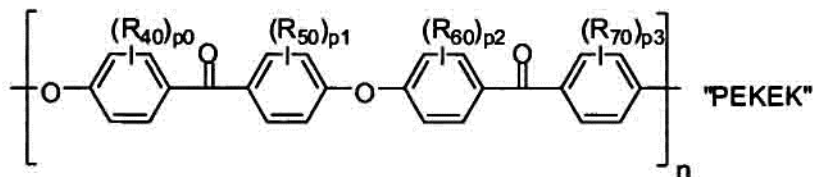
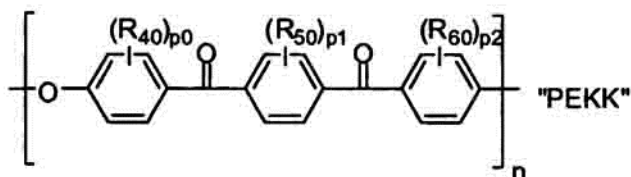
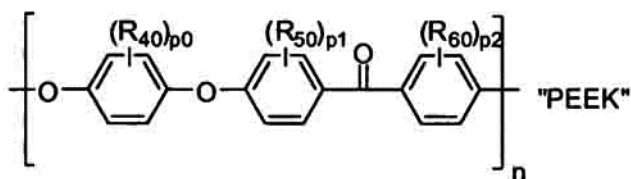
45



**[0049]** Usando las definiciones elaboradas anteriormente para la fórmula A, ciertas PAEK pueden



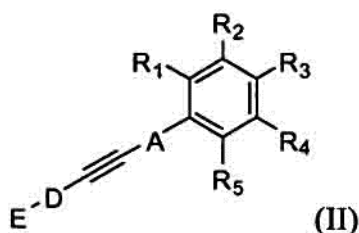
5 representarse por las siguientes fórmulas,



**[0050]** Preferiblemente, de  $p_0$  a  $p_4$  son 0 (cero) en las fórmulas anteriores y los anillos de fenilo están por  
10 consiguiente no sustituidos. Sin embargo, como entenderá fácilmente un especialista en la materia,  $R_{40}$ ,  $R_{50}$ ,  $R_{60}$ ,  $R_{70}$   
y  $R_{80}$  pueden ser un sustituyente como se indica anteriormente.

**[0051]** Como el triple enlace en el residuo que comprende al menos un triple enlace de carbono-carbono  
15 puede estar presente como grupo pendiente o incluso en la cadena con respecto a la cadena polimérica, la  
polietercetona aromática reticulable puede contener más de un segmento lineal interrumpidos por el residuo que  
comprende al menos un triple enlace de carbono-carbono. Dichos segmentos lineales pueden ser un segmento  
según la fórmula (A) o cualquiera de las fórmulas dadas para PEK, PEEK, PEKK, PEKEK y PEKEKK.

**[0052]** Según una realización preferida, el compuesto acetilénico puede ser un compuesto según la fórmula II  
20



en la que

5 R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno tal como flúor, hidroxilo, haluro de acilo tal como C(O)Cl, nitro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como metilo y *tert*-butilo, CF<sub>3</sub> y un residuo según la fórmula (III);

10 R<sub>2</sub> a R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno tal como flúor, hidroxilo, haluro de acilo tal como C(O)Cl, nitro y un residuo según la fórmula (III);

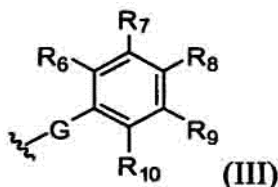
"A" es un enlace directo, un grupo enlazante electrodonante tal como metileno o un enlace éter (-O-), o un grupo enlazante electroattractor tal como un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-);

15 "D" es un enlace directo, un grupo enlazante electrodonante tal como metileno o un grupo enlazante electroattractor tal como un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-);

"E" se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub> tal como metilo, etilo y *tert*-butilo, y un residuo según la fórmula (IV);

20

la fórmula (III) es un residuo como se representa a continuación



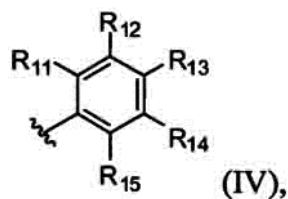
25 en la que

R<sub>6</sub> a R<sub>10</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno tal como flúor, hidroxilo, nitro y haluro de acilo tal como C(O)Cl;

30 "G" es un enlace directo, un grupo enlazante electrodonante tal como metileno o un enlace éter (-O-), o un grupo enlazante electroattractor tal como un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-); y la línea ondulada indica el punto de acoplamiento;

la fórmula (IV) es un residuo como se representa a continuación

35



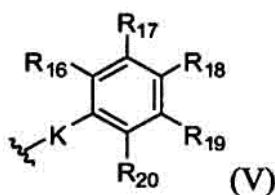
en la que

R<sub>11</sub> y R<sub>15</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno tal como flúor, hidroxilo, haluro de acilo tal como C(O)Cl, nitro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como metilo y *tert*-butilo, CF<sub>3</sub> y un residuo según la fórmula (V);

5 R<sub>12</sub> a R<sub>14</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno tal como flúor, hidroxilo, haluro de acilo tal como C(O)Cl, nitro y un residuo según la fórmula (V); y

la línea ondulada indica el punto de acoplamiento;

10 la fórmula (V) es un residuo como se representa a continuación



R<sub>16</sub> a R<sub>20</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno tal como flúor, hidroxilo, nitro y haluro de acilo tal como C(O)Cl;

"K" es un enlace directo, un grupo enlazante electrodonante tal como metileno o un enlace éter (-O-), o un grupo enlazante electroattractor tal como un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-); y

20 la línea ondulada indica el punto de acoplamiento.

**[0053]** Según una realización, se prefiere que R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub> en la fórmula II anterior se seleccionen independientemente del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub> tal como metilo y *tert*-butilo, CF<sub>3</sub> y un residuo según la fórmula (III), en la que R<sub>6</sub> a R<sub>10</sub> son preferiblemente hidrógeno. Un grupo distinto de hidrógeno como R<sub>1</sub> y/o R<sub>5</sub> constituirá un impedimento estérico para la reacción de curado del triple enlace. Por tanto, la temperatura de curado puede aumentarse si R<sub>1</sub> y/o R<sub>5</sub> son distintos de hidrógeno, especialmente si "A" es un enlace directo. De forma similar, se prefiere que R<sub>11</sub> y R<sub>15</sub>, si están presentes, se seleccionen independientemente del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub> tal como metilo y *tert*-butilo, CF<sub>3</sub> y un residuo según la fórmula (V), en la que R<sub>16</sub> a R<sub>20</sub> son preferiblemente hidrógeno. En cuanto a R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub>, la temperatura de curado puede aumentarse si R<sub>11</sub> y/o R<sub>15</sub> son distintos de hidrógeno, especialmente si "D" es un enlace directo.

**[0054]** Según otra realización, se prefiere que R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub> de la fórmula II anterior sean hidrógeno. Además, se prefiere que R<sub>6</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> y R<sub>20</sub>, si están presentes, sean hidrógeno también.

**[0055]** Especialmente, "A" y "D", pero también "E" y R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub>, pueden afectar a la temperatura a la que se inicia el curado. Por tanto, deberían seleccionarse preferiblemente de tal modo que la temperatura a la que se inicia el curado sea mayor, tal como al menos 20 °C, al menos 30 °C o al menos 40 °C, que la temperatura de fusión de la polietercetona aromática reticulable. Como se indica anteriormente, dicha diferencia permite un procesamiento convencional del polímero reticulable sin iniciar el curado.

**[0056]** Se prefiere que "A", "D", "G" y "K" se seleccionen independientemente del grupo consistente en un enlace directo, un enlace éter (-O-) y un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-). Adicionalmente, se prefiere que "E" se seleccione del grupo consistente en hidrógeno y un residuo según la fórmula (IV).

**[0057]** Al limitar que "A", "D", "E", "G" y "K" se seleccionen de estos grupos, el compuesto acetilénico no introducirá elementos químicos adicionales, excepto el triple enlace de carbono-carbono, en la polietercetona aromática. Tras curar los triples enlaces de carbono-carbono presentes en la polietercetona aromática reticulable, los triples enlaces de carbono-carbono reaccionarán típicamente y se volverán parte de residuos de benceno. La polietercetona aromática reticulable curada consistirá por tanto en residuos de benceno, enlaces éter (-O-) y enlaces de tipo carbonilo (-C(O)-). Por tanto, la polietercetona aromática reticulable curada presentará muchas de las propiedades beneficiosas de las polietercetonas aromáticas, tales como resistencia al desgaste, estabilidad térmica y resistencia química.

**[0058]** Para evitar la autopolimerización del compuesto acetilénico, se prefiere que  $R_1$  a  $R_{20}$ , si están presentes en un compuesto en el que al menos uno de  $R_1$  a  $R_{20}$  es hidroxilo, sean distintos de halógeno, nitro y haluro de acilo. Especialmente, se prefiere que  $R_1$  a  $R_{20}$ , en un compuesto en el que al menos uno de  $R_1$  a  $R_{20}$  es hidroxilo, sea distinto de haluro de acilo para evitar la formación de ésteres.

5

**[0059]** De forma similar, se prefiere que  $R_1$  a  $R_{20}$ , si están presentes en un compuesto en el que al menos uno de  $R_1$  a  $R_{20}$  es halógeno, nitro o haluro de acilo, sean distintos de hidroxilo. Especialmente, se prefiere que  $R_1$  a  $R_{20}$ , en un compuesto en el que al menos uno de  $R_1$  a  $R_{20}$  es haluro de acilo, sean distintos de hidroxilo para evitar la formación de ésteres.

10

**[0060]** La autopolimerización por formación de enlaces de tipo cetona o enlaces éter puede preferirse según una realización, ya que puede poner dos triples enlaces en proximidad entre sí y facilitar por tanto la reacción con un tercer triple enlace. Por consiguiente, al menos uno de  $R_1$  a  $R_{20}$ , si está presente, puede ser hidroxilo y al menos uno puede ser halógeno o nitro, según dicha realización.

15

**[0061]** Las polietercetonas aromáticas se sintetizan típicamente mediante sustituciones aromáticas nucleófilas o acilaciones de Friedel-Craft. Pueden emplearse preferiblemente los mismos tipos de reacción para introducir el residuo acetilénico en las polietercetonas aromáticas reticulables. Por consiguiente, en una realización en la que el residuo acetilénico se va a introducir por sustitución aromática nucleófila, al menos uno de  $R_1$  a  $R_{20}$ , si está presente, se selecciona del grupo consistente en hidroxilo, halógeno tal como flúor y nitro.

20

**[0062]** De forma similar, en una realización en la que el residuo acetilénico se va a introducir por acilación de Friedel-Craft, al menos uno de  $R_1$  a  $R_{20}$ , si está presente, puede ser preferiblemente un haluro de acilo. Sin embargo, un residuo acetilénico para introducir por acilación de Friedel-Craft puede ser también un residuo acetilénico que no está sustituido con hidroxilo, halógeno, nitro ni haluro de acilo.

25

**[0063]** En una realización en la que el residuo acetilénico se va a introducir por sustitución aromática nucleófila y en la que el residuo comprende un átomo de halógeno o un grupo nitro, se prefiere que el anillo aromático para sustituir sea pobre en electrones.

30

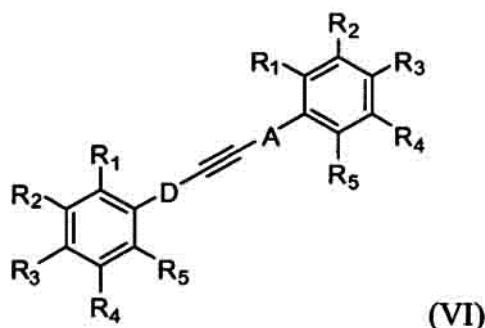
**[0064]** Por tanto, si cualquiera de  $R_1$  a  $R_5$  es halógeno o nitro, se prefiere que "A" sea un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-). De forma similar, si cualquiera de  $R_6$  a  $R_{10}$  y/o  $R_{16}$  a  $R_{20}$  es halógeno o nitro, se prefiere que "G" y/o "K" sea un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-), respectivamente. También, si cualquiera de  $R_{11}$  a  $R_{15}$  es halógeno o nitro, se prefiere que "D" sea un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-).

35

**[0065]** En una realización en la que el compuesto acetilénico va a reaccionar con un monómero de haluro de acilo en una acilación de Friedel-Craft, se prefiere que el compuesto acetilénico comprenda al menos un grupo bencilo o fenoxilo.

40

**[0066]** Un compuesto acetilénico que se usa para introducir el triple enlace de carbono-carbono en la cadena puede ser preferiblemente según la fórmula (VI)



45 en la que  $R_1$  a  $R_5$ , "A" y "D" son como se dan a conocer anteriormente para la fórmula (II). Un compuesto acetilénico que se usa para introducir el triple enlace de carbono-carbono en la cadena es preferiblemente simétrico. Por tanto, se prefiere que "A" sea igual a "D".

**[0067]** Para un compuesto acetilénico que se usa para introducir un triple enlace de carbono-carbono como grupo pendiente, o como grupo terminal del extremo en el que "E" es un residuo según la fórmula (IV), se prefiere que R<sub>11</sub> y/o R<sub>15</sub> se seleccionen del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub> tal como metilo y *terc*-butilo, CF<sub>3</sub> y un residuo según la fórmula (V), en la que R<sub>16</sub> a R<sub>20</sub> son hidrógeno y en la que R<sub>12</sub> a R<sub>14</sub> son hidrógeno.

5

**[0068]** Para un compuesto acetilénico que se usa para introducir el triple enlace de carbono-carbono como grupo pendiente, se prefiere que R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub> se seleccionen del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub> tal como metilo y *terc*-butilo, CF<sub>3</sub> y un residuo según la fórmula (III), en la que R<sub>6</sub> a R<sub>10</sub> son hidrógeno, mientras que dos de R<sub>2</sub> a R<sub>4</sub> son distintos de hidrógeno, siendo hidrógeno el resto de R<sub>2</sub> a R<sub>4</sub>. Se prefiere que dichos dos de R<sub>2</sub> a R<sub>4</sub> sean R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub>, siendo R<sub>3</sub> por tanto hidrógeno.

10

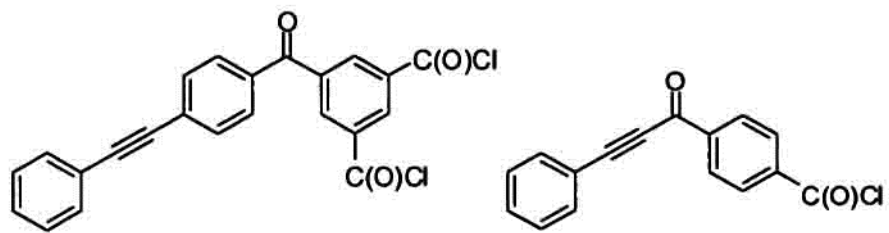
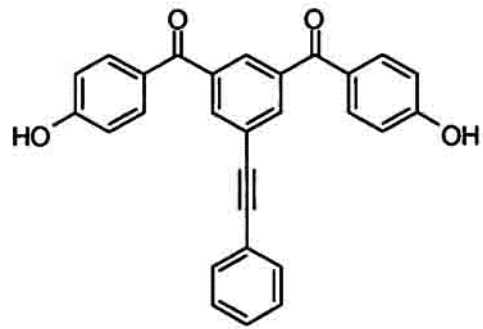
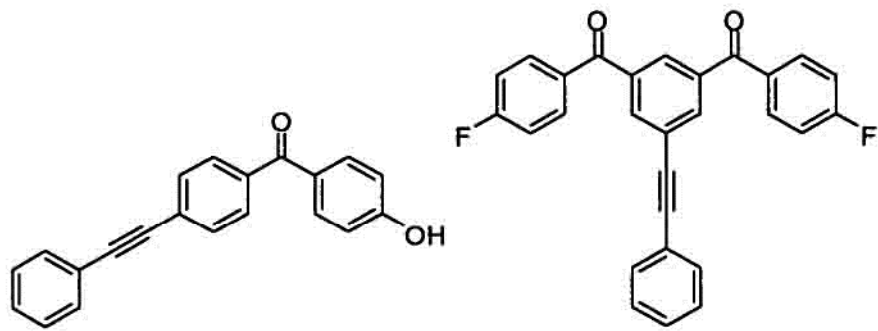
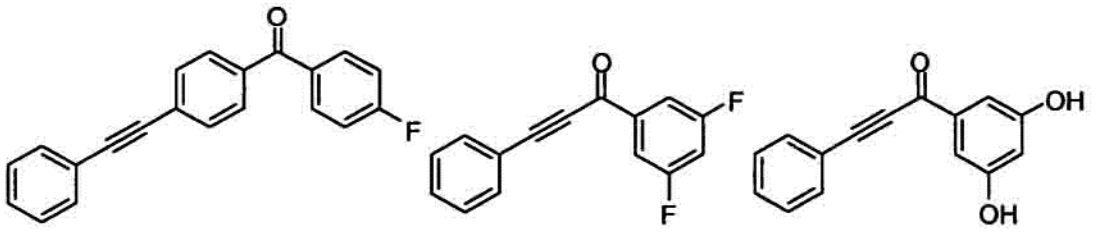
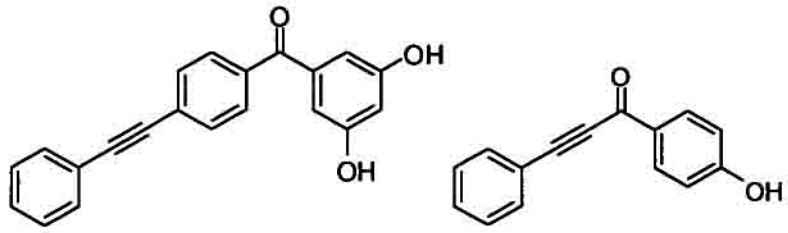
**[0069]** Para un compuesto acetilénico que se usa para introducir el triple enlace de carbono-carbono como grupo terminal del extremo, se prefiere que R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub> se seleccionen del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub> tal como metilo y *terc*-butilo, CF<sub>3</sub> y un residuo según la fórmula (III), en la que R<sub>5</sub> a R<sub>10</sub> son hidrógeno, y en la que uno de R<sub>2</sub> a R<sub>4</sub> se selecciona del grupo consistente en halógeno tal como flúor, hidroxilo, haluro de acilo tal como C(O)Cl, nitro y un residuo según la fórmula (III), siendo los otros hidrógeno.

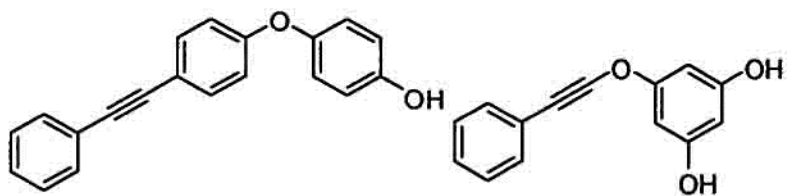
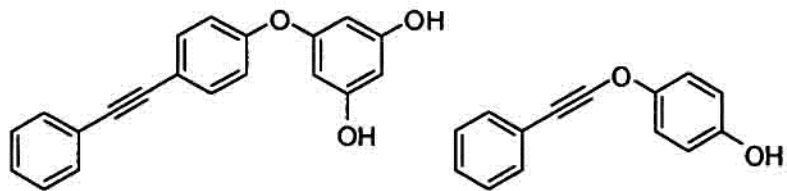
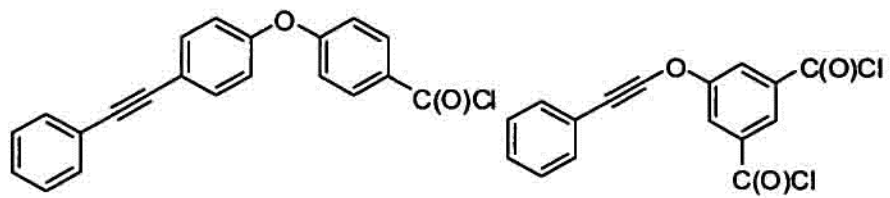
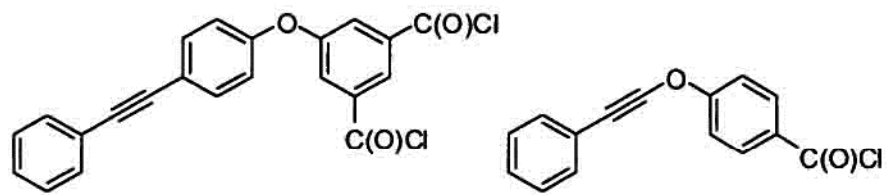
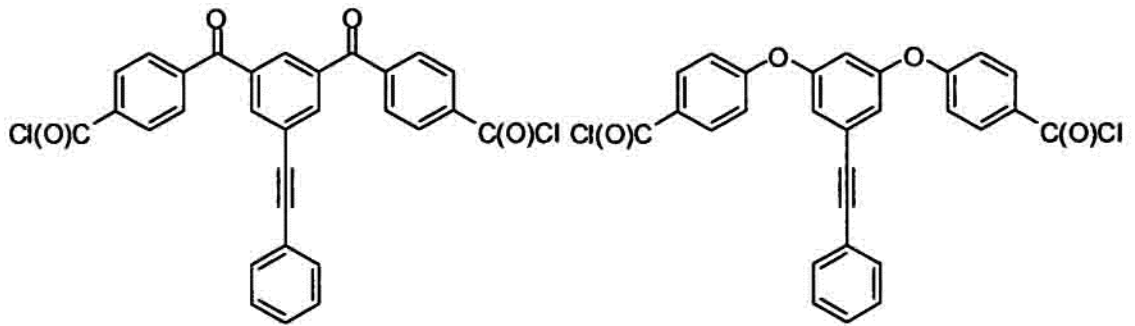
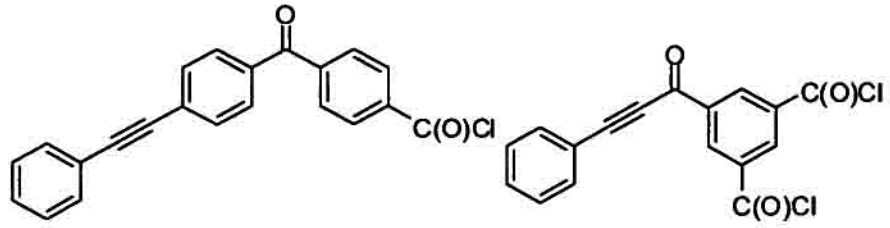
15

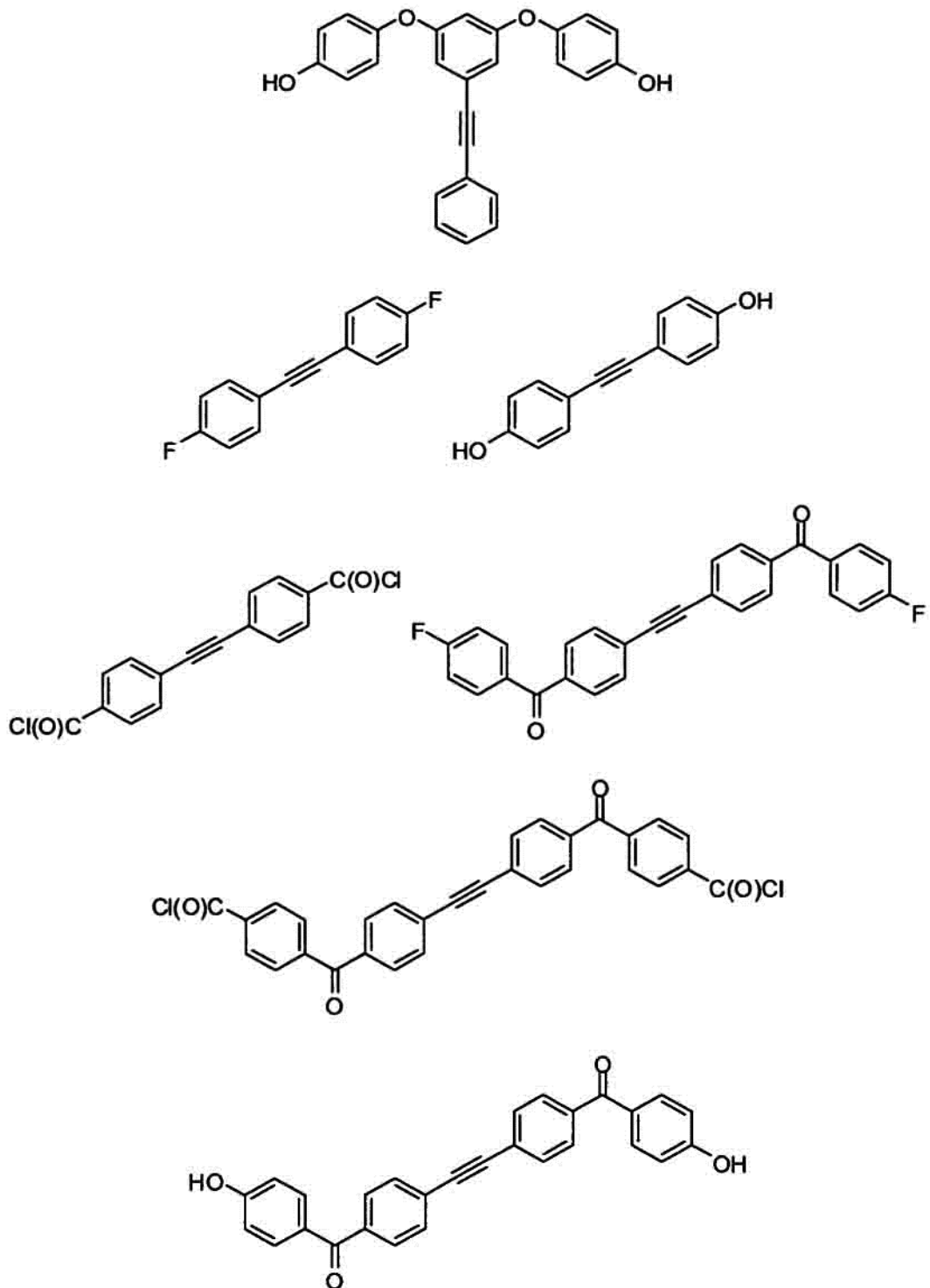
**[0070]** Según una realización, los compuestos según la fórmula (II) pueden seleccionarse del grupo consistente en:

20



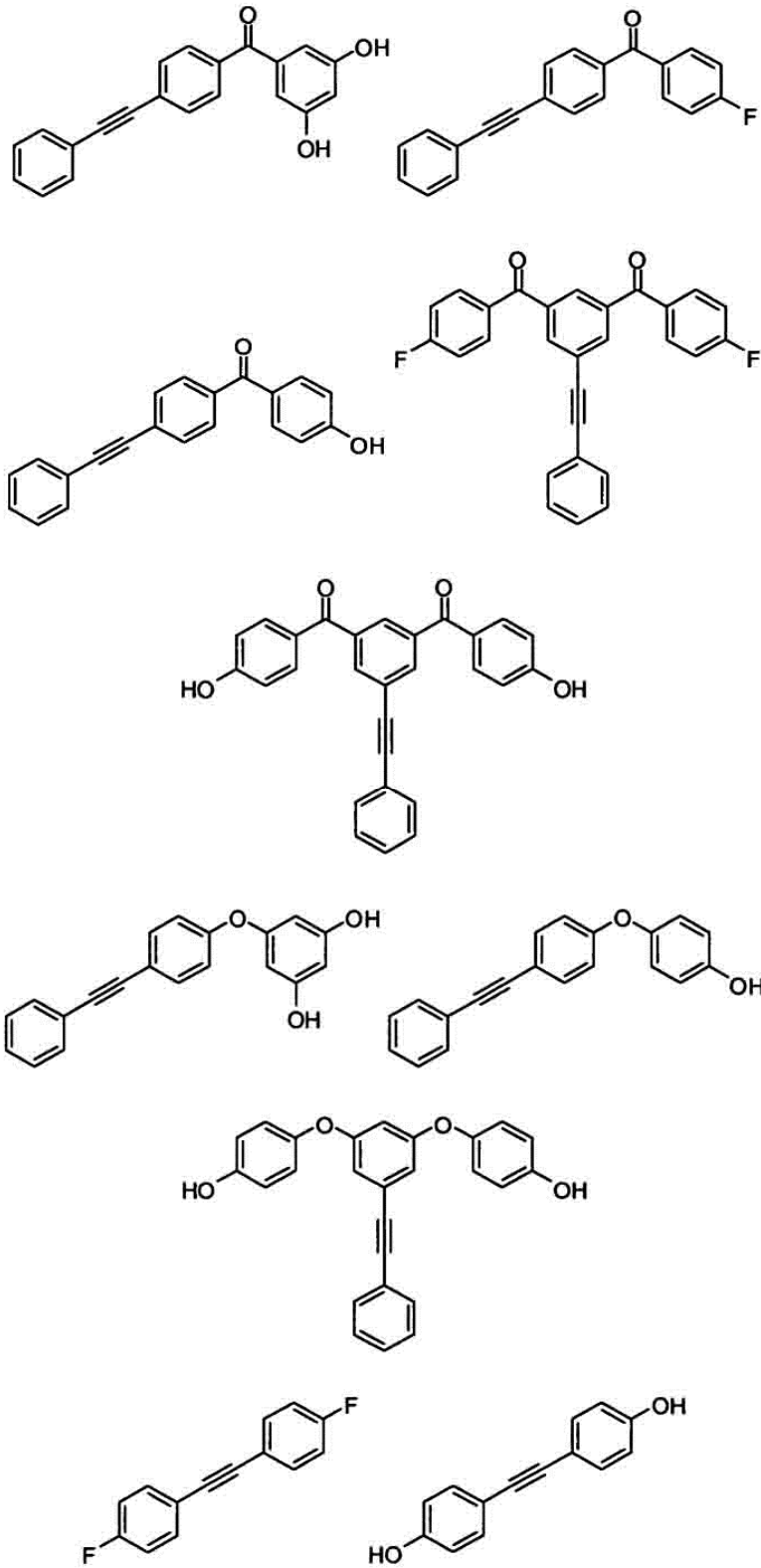


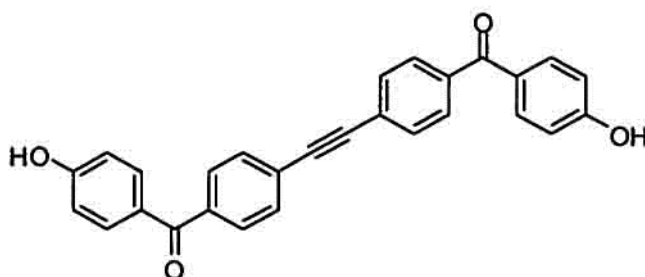
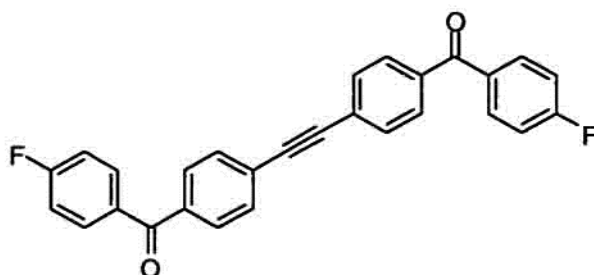




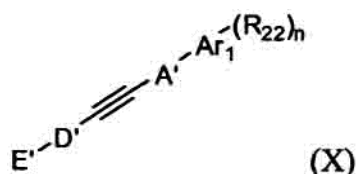
**[0071]** Según una realización preferida, los compuestos según la fórmula (II) pueden seleccionarse del grupo consistente en:







[0072] Según una realización, el compuesto acetilénico puede ser un compuesto según la fórmula (X)



5

en la que

"A" es un enlace directo, un grupo enlazante electrodonante tal como metileno o un enlace éter (-O-), o un grupo enlazante electroattractor tal como un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-);

"D" es un enlace directo, un grupo enlazante electrodonante tal como metileno o un enlace éter (-O-), o un grupo enlazante electroattractor tal como un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-);

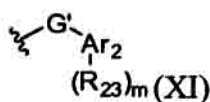
15 "E" se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub> tal como metilo, etilo y *terc*-butilo y un residuo según la fórmula (XII);

Ar<sub>1</sub> es un residuo de benceno, naftaleno o antraceno;

20 R<sub>22</sub> se selecciona independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno tal como flúor, hidroxilo, nitro, haluro de acilo tal como C(O)Cl, y un residuo según la fórmula (XI);

"n" es un entero de 0 (cero) a 5, si "n" es 0 (cero), Ar<sub>1</sub> no está sustituido;

25 la fórmula (XI) es un residuo como se representa a continuación



en la que

30

"G" es un enlace directo, un grupo enlazante electrodonante tal como metileno o un enlace éter (-O-), o un grupo enlazante electroattractor tal como un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-);

Ar<sub>2</sub> es un residuo de benceno, naftaleno o antraceno;

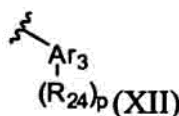
5

R<sub>23</sub> se selecciona independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno tal como flúor, hidroxilo, nitro y haluro de acilo tal como C(O)Cl;

"m" es un entero de 0 (cero) a 5, si "m" es 0 (cero), Ar<sub>2</sub> no está sustituido; y la línea ondulada indica el punto de acoplamiento;

10

la fórmula (XII) es un residuo como se representa a continuación



15

en la que

Ar<sub>3</sub> es un residuo de benceno, naftaleno o antraceno;

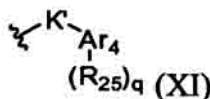
R<sub>24</sub> se selecciona independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno tal como flúor, hidroxilo, nitro, haluro de acilo tal como C(O)Cl y un residuo según la fórmula (XIII);

20

"p" es un entero de 0 (cero) a 5, si "p" es 0 (cero), Ar<sub>3</sub> no está sustituido; y la línea ondulada indica el punto de acoplamiento;

25

la fórmula (XI) es un residuo como se representa a continuación



30 en la que

"K'" es un enlace directo, un grupo enlazante electrodonante tal como metileno o un enlace éter (-O-), o un grupo enlazante electroattractor tal como un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-);

Ar<sub>4</sub> es un residuo de benceno, naftaleno o antraceno;

35

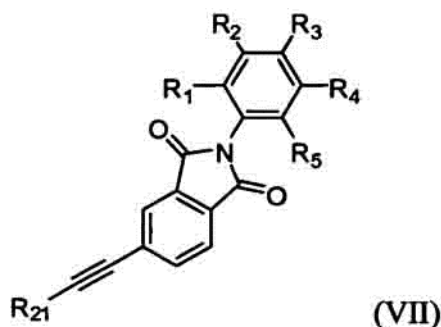
R<sub>25</sub> se selecciona independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno tal como flúor, hidroxilo, nitro y haluro de acilo tal como C(O)Cl;

"q" es un entero de 0 (cero) a 5, si "q" es 0 (cero), Ar<sub>4</sub> no está sustituido; y la línea ondulada indica el punto de acoplamiento;

40

según una realización, el compuesto acetilénico puede ser un compuesto que comprende un residuo de ftalimida según la fórmula (VII)

45



en la que

5  $R_1$  a  $R_5$  son como se dan a conocer en la presente memoria para la fórmula (II); y

$R_{21}$  se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, alquilo  $C_{1-4}$  tal como metilo, etilo y *terc*-butilo y un residuo según la fórmula (III).

10 **[0073]** Se prefiere que  $R_1$  y  $R_5$  en la fórmula (VII) sean hidrógeno.

**[0074]** Para un compuesto acetilénico según la fórmula (VII) que se usa para introducir el triple enlace de carbono-carbono como grupo pendiente, se prefiere que  $R_1$  y  $R_5$  de la fórmula (VII) sean hidrógeno, mientras que dos de  $R_2$  a  $R_4$  no lo son, siendo hidrógeno el restante de  $R_2$  a  $R_4$ . Se prefiere que dichos dos de  $R_2$  a  $R_4$  sean  $R_2$  y  $R_4$ , y por tanto que  $R_3$  sea hidrógeno.

**[0075]** Para un compuesto acetilénico según la fórmula (VII) que se usa para introducir el triple enlace de carbono-carbono como grupo terminal del extremo, se prefiere que  $R_1$  y  $R_5$  de la fórmula (VI) sean hidrógeno, y que uno de  $R_2$  a  $R_4$  se seleccione del grupo consistente en halógeno tal como flúor, hidroxilo, haluro de acilo tal como  $C(O)Cl$ , nitro y un residuo según la fórmula (III), siendo los otros hidrógeno, de tal modo que 4 de los 5  $R_1$  a  $R_5$  sean hidrógeno.

**[0076]** Adicionalmente, el compuesto acetilénico puede seleccionarse del grupo consistente en alquil-, alquilalquil-, arilalquil- y alquilarilalquilfenoles, -cresoles, -hidroquinonas, -catecoles, -resorcinoles y/o -bifenoles, así como compuestos tales como *N*-(4-hidroxifenil)-4-(arilalquil)ftalimidaz y/o *N*-(4-hidroxifenil)-4-(alquil)ftalimidaz.

**[0077]** El compuesto acetilénico puede seleccionarse del grupo consistente en etinilfenol, feniletinilfenol, naftiletinilfenol, etinilcresol, feniletinilcresol, naftiletinilcresol, etinilhidroquinona, feniletinilhidroquinona, naftiletinilhidroquinona, etinilcatecol, feniletinilcatecol, naftiletinilcatecol, etinilresorcinol, feniletinilresorcinol, naftiletinilresorcinol, etinilbifenol, feniletinilbifenol y naftiletinilbifenol.

**[0078]** El residuo acetilénico está preferiblemente presente en dicha polietercetona aromática reticulable en una cantidad correspondiente a al menos 0,01 % en moles, tal como entre 0,5 y 40 % en moles, entre 0,5 y 25 % en moles o entre 2 y 15 % en moles de la cantidad molar total de monómeros, oligómeros y/o polímeros, tales como monómeros, usados para obtener dicho poliéter aromático acetilénico.

**[0079]** De forma similar, se prefiere que el peso total de los residuos acetilénicos en la polietercetona aromática reticulable sea de al menos 0,01 % en peso, tal como entre 0,5 y 40 % en peso, 0,5 y 20 % en peso o entre 2 y 15 % en peso.

**[0080]** Una alta cantidad de residuo acetilénico afectará a las propiedades del polímero obtenido. Como ejemplo, una cantidad demasiado alta reducirá o incluso eliminará la presencia de partes cristalinas estructuradas en el polímero aromático sólido. Por el contrario, un polímero con una cantidad demasiado baja de residuos acetilénicos puede no reticularse suficientemente para afectar a las propiedades del polímero de modo significativo.

**[0081]** Dichas polietercetonas aromáticas reticulables pueden ser parcialmente cristalinas en estado sólido, tal como ser al menos un 10 % cristalinas. Las polietercetonas aromáticas que no comprenden residuo acetilénico exhibirán típicamente una cristalinidad de 20 a 50 %. Como la presencia de residuos acetilénicos puede afectar a y

reducir la cristalinidad, las polietercetonas aromáticas reticulables como se dan a conocer en la presente memoria serán típicamente menos de un 40 %, tal como menos de un 30 %, cristalinas en estado sólido.

5 **[0082]** El nivel y extensión de la cristalinidad en un polímero se miden preferiblemente mediante difracción de rayos X de ángulo amplio (a la que también se hace referencia como dispersión de rayos X de ángulo amplio o WAXS), por ejemplo como se describe por Blundell y Osborn (Polymer 24, 953, 1983).

**[0083]** Como alternativa, la cristalinidad puede valorarse por calorimetría de barrido diferencial (DSC).

10 **[0084]** Aunque las partes cristalinas pueden considerarse como partes que proporcionan al polímero reticulación física, las partes amorfas contribuyen significativamente a la resistencia a impactos y las propiedades de superficie, así como al CET. Sin embargo, los residuos acetilénicos terminarán típicamente en las partes amorfas del polímero sólido y la reticulación proporcionará por tanto al polímero propiedades potenciadas, tales como una resistencia aumentada frente a la fluencia cuando se cargue mecánicamente y una temperatura de transición vítrea  
15 (T<sub>g</sub>) aumentada heredera de la fase amorfa.

**[0085]** Es un objetivo de la invención proporcionar un polímero que, después de la reticulación, tenga propiedades estructurales similares o superiores a las de las poliimidias. Adicionalmente, el polímero debería ser adecuado para procesarse mediante procedimientos de procesamiento tradicionales para material no newtoniano o viscoelástico, tal como moldeo por inyección, antes de reticularse. Los polímeros como se dan a conocer en la presente memoria tendrán una procesabilidad al menos comparable y típicamente superior en comparación con las poliimidias. Además, los polímeros como se dan a conocer en la presente memoria deberían ser preferiblemente adecuados, de forma similar a otros termoplásticos, para inyección por moldeo.  
20

25 **[0086]** Por consiguiente, las polietercetonas aromáticas reticulables como se dan a conocer en la presente memoria deberían exhibir preferiblemente propiedades no newtonianas en estado fundido, concretamente, deberían ser preferiblemente pseudoplásticas. El comportamiento no newtoniano será típicamente similar al de la correspondiente PAEK que no comprende residuos acetilénicos o al menos no se desviará significativamente del comportamiento no newtoniano de dicha PAEK. Como es bien conocido por el especialista en la materia, las  
30 propiedades reológicas de los polímeros fundidos dependen del peso molecular medio, concretamente de la longitud de cadena media de la cadena polimérica. Aunque los oligómeros, tales como estructuras lineales que comprenden menos de 10 unidades repetidas de media, exhibirán típicamente propiedades newtonianas en estado fundido, un polímero con un peso molecular suficientemente alto exhibirá propiedades no newtonianas en estado fundido.

35 **[0087]** Según una realización, un peso molecular suficientemente alto pretende significar un peso molecular medio, determinado por CL-masa/SEC, MALDI o reología de fusión, correspondiente a al menos 30 unidades repetidas, tal como al menos 50 unidades repetidas.

**[0088]** Evidentemente, existe un límite superior práctico para el peso molecular medio, concretamente la longitud de cadena. Por consiguiente, la longitud de cadena media de las polietercetonas aromáticas reticulables como se dan a conocer en la presente memoria puede ser menor de 500, tal como menor de 100 unidades repetidas.  
40

**[0089]** Uno de los objetos de la presente invención es modificar las propiedades mecánicas de las polietercetonas aromáticas y composiciones que comprenden las mismas. Entre estas modificaciones de las propiedades pueden mencionarse: mayor temperatura de reblandecimiento, mayor módulo E y capacidad mejorada de contrarrestar la termodeformación plástica.  
45

**[0090]** Por consiguiente, una realización se refiere a una polietercetona aromática reticulable reticulada como se da a conocer en la presente memoria. La reticulación afectará a las propiedades del polímero tales como termoestabilidad, temperatura de transición vítrea, propiedades mecánicas tales como comportamiento de fluencia, ductilidad, módulo E y alargamiento de rotura.  
50

**[0091]** Una realización se refiere a una polietercetona aromática reticulable reticulada como se da a conocer en la presente memoria, en la que la reticulación ha aumentado el módulo E al menos un 10 %, tal como al menos un 20 %, o incluso un 30 %.

**[0092]** Reticulado pretende significar que al menos un 15 %, tal como al menos un 30, 50, 70 o al menos un 85 % de los triples enlaces de carbono-carbono de la polietercetona aromática reticulable se han reticulado, tal como

mediante adición pericíclica o reacciones dirradicáticas. El grado preferido de reticulación diferirá entre los diferentes polímeros y las diferentes aplicaciones.

5 **[0093]** La reticulación aumentará típicamente la temperatura de transición vítrea. Se prefiere que la temperatura de transición vítrea después de la reticulación de la polietercetona aromática reticulable como se da a conocer en la presente memoria aumente al menos de 5 a 20 °C, tal como al menos de 10 a 50 °C, o al menos de 20 a 80 °C.

10 **[0094]** Se entiende que los grupos acetilénicos de la polietercetona aromática reticulable de la presente invención pueden disponerse como grupos terminales del extremo, en la cadena y/o pendientes. Esto, por supuesto, proporcionará al polímero curado diferentes propiedades.

15 **[0095]** Es posible modificar adicionalmente las propiedades mecánicas usando procedimientos conocidos en la técnica junto con la polietercetona aromática reticulable y/o la composición dadas a conocer en la presente memoria. El fin de dichas modificaciones es típicamente reforzar la resistencia, rellenar para mayor densidad, estabilidad dimensional y mayor firmeza, añadir materiales conductores para evitar la carga estática y la pigmentación para propiedades estéticas.

20 **[0096]** Es conocido en la materia añadir diferentes tipos de fibras como refuerzos. Las fibras adecuadas para uso junto con el poliéter aromático acetilénico y/o la composición de la presente invención pueden ejemplificarse por fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de acero, fibras de aramida, fibras orgánicas naturales tales como fibras de celulosa, fibras de lino, fibras de algodón y seda. Sin embargo, la mayoría de fibras orgánicas e inorgánicas que son capaces de soportar las temperaturas del proceso pueden probarse útiles. También es posible usar fulerenos para refuerzo, así como para cambiar otras propiedades mecánicas.

25 **[0097]** Las cargas se usan típicamente para aumentar la estabilidad dimensional, aunque algunas otras propiedades mecánicas, tales como densidad, rigidez y propiedades acústicas, pueden alterarse mediante cargas. Las cargas pueden ser orgánicas como celulosa o inorgánicas tales como minerales, como por ejemplo mica, cal y talco.

30 **[0098]** Es además posible añadir estabilizantes a dicha polietercetona aromática reticulable y/o dicha composición, tales como compuestos que estabilizan frente a la exposición a luz ultravioleta, calor u otra exposición que pueda causar, por ejemplo, la descomposición de la cadena polimérica. Puede mencionarse en este contexto también la posibilidad de añadir diferentes tipos de agentes ignifugantes al polímero.

35 **[0099]** Es además posible modificar las propiedades de la polietercetona aromática reticulable y/o la composición que comprende dicho polímero mediante plastificantes, lubricantes o modificadores de impactos que proporcionan, por ejemplo, un polímero con propiedades elásticas que tiene una termoestabilidad mejorada. También es posible utilizar la polietercetona aromática reticulable, como se da a conocer en la presente memoria, en mezclas poliméricas así como en copolímeros.

45 **[0100]** Las propiedades eléctricas de la polietercetona aromática reticulable y/o la composición que comprende dicho polímero de la presente invención pueden modificarse también dentro del alcance de la invención. Esto puede conseguirse añadiendo, por ejemplo, un modificador del aislamiento. El modificador más común es negro de carbono, que se usa en cantidades pequeñas para conseguir propiedades antiestáticas. Hay también otras sustancias y compuestos conocidos, aparte del negro de carbono, usados para obtener lo anterior o parte del mismo. Las fibras metálicas, fibras de carbono y polvo metálico son solo unos pocos ejemplos de dichos materiales. Algunos de estos materiales sirven también con el fin de agentes de refuerzo y relleno.

50 **[0101]** Dicha polietercetona aromática reticulable y/o dicha composición pueden expandirse también para cambiar la densidad y propiedad de aislamiento térmico añadiendo un agente de soplado, expansión o espumado. Este puede usarse, por supuesto, en combinación con otros aditivos.

55 **[0102]** Es también ventajoso en algunas aplicaciones modificar las propiedades de superficie de la polietercetona aromática reticulable y/o la composición. Uno de dichos modos es añadiendo agentes antimicrobianas para los que su fin es obvio. Otro modo es añadiendo los denominados fijadores y aumentando la fricción si es y cuando sea necesario.

**[0103]** Una realización adicional hace referencia a una composición que comprende al menos una

polietercetona aromática reticulable como se da a conocer anteriormente. La composición puede comprender al menos un polímero adicional, tal como al menos una polietercetona aromática adicional, y/o al menos una carga, refuerzo, pigmento, plastificante y/o cualquier otro aditivo conocido en la materia. Dicha polietercetona aromática reticulable está preferiblemente presente en una cantidad correspondiente a entre 0,1 y 99,9 % en peso, tal como 5 entre 1 y 40 % en peso, o entre 1 y 25 % en peso.

**[0104]** Una realización adicional más hace referencia a un artículo, tal como un artículo moldeado, tal como un artículo tridimensional, obtenible conformando, tal como moldeando, al menos una polietercetona aromática reticulable como se da a conocer anteriormente o al menos una composición igualmente dada a conocer 10 anteriormente. Preferiblemente, la polietercetona aromática reticulable en el artículo está curada, concretamente el polímero está reticulado.

**[0105]** La reticulación de la polietercetona aromática reticulable puede terminarse tras y/o posteriormente a dicho moldeo. Dicha reacción de reticulación termoinducida del grupo o grupos acetilénicos puede proporcionarse 15 externamente o generarse *in situ*.

**[0106]** Adicionalmente, la reticulación puede potenciarse por la presencia de una cantidad eficaz de al menos un compuesto promotor de reacciones de reticulación de polímeros acetilénicos, tal como un derivado de azufre o de azufre orgánico como se da a conocer, por ejemplo, en la patente de EE.UU. nº 6.344.523 y/o un iniciador radicalico. 20

**[0107]** Sin embargo, se prefiere iniciar la reticulación sin tener que proporcionar un compuesto promotor de reacciones de reticulación de polímeros acetilénicos. Dichos compuestos adicionales pueden afectar negativamente a las propiedades de la polietercetona aromática reticulable así como del polímero curado.

**[0108]** Según una realización, artículo tridimensional pretende significar un artículo en el que la sección transversal puede variarse en cualquier eje dado debido al proceso de moldeo. Por consiguiente, dicha realización no abarca artículos tales como fibras, que tienen un diámetro constante. 25

**[0109]** Los artículos como se dan a conocer en la presente memoria pueden usarse como elementos 30 estructurales por sí mismos. Dicho uso se elabora adicionalmente a continuación.

**[0110]** La polietercetona aromática reticulable puede formar, tal como por moldeo, un artículo sin iniciar la reticulación. Además, y de forma importante, la polietercetona aromática reticulable puede procesarse por tanto sin 35 iniciar la reticulación.

**[0111]** Por consiguiente, pueden añadirse aditivos a una composición que comprende una polietercetona aromática reticulable tales como cargas, estabilizantes, plastificantes, lubricantes, modificadores de impactos, fotoiniciadores y agentes de soplado, expansión y/o espumado, y mezclarse con la poliamida acetilénica sin iniciar la 40 reticulación.

**[0112]** Como la polietercetona aromática reticulable dada a conocer en la presente memoria y/o la composición dada a conocer en la presente memoria se van a conformar preferiblemente en un objeto antes de iniciar la reticulación, es ventajoso que la polietercetona aromática reticulable y/o la composición que comprende dicho poliéter se funda completamente a una temperatura menor que la temperatura a la que se inicia el curado, tal 45 como al menos a 20 °C, al menos a 30 °C, 40 °C o 50 °C menos que la temperatura a la que se inicia el curado.

**[0113]** La temperatura de fusión y curado (inicio del curado) puede determinarse por calentamiento por DSC a 10 °C/min. La fusión puede considerarse completada cuando el flujo térmico vuelve al valor de referencia o a flujo constante. El inicio del curado se determina por un autoanálisis del punto de inicio usando TA-Instruments Universal 50 Analysis 2000 con software de versión 4.7A.

**[0114]** Si la temperatura a la que se inicia el curado es demasiado cercana a la temperatura de fusión, la posibilidad de procesamiento del polímero es muy limitada. Como ejemplo, una diferencia demasiado baja puede implicar que el curado del polímero se inicie ya en el extrusor, antes de inyectarse en el molde. 55

**[0115]** Si la temperatura de fusión de la polietercetona aromática reticulable y/o la composición que comprende dicho poliéter es menor que la temperatura a la que se inicia el curado, la polietercetona aromática reticulable puede conformarse, tal como moldearse, en un artículo sin iniciar la reticulación.

- [0116]** Además, y de forma importante, la polietercetona aromática reticulable puede procesarse por tanto sin iniciar la reticulación. Por consiguiente, pueden añadirse aditivos a una composición que comprende polietercetona aromática reticulable tales como cargas, estabilizantes, plastificantes, lubricantes, modificadores de impactos, fotoiniciadores y agentes de soplado, expansión y/o espumado, y mezclarse con la poliamida acetilénica sin iniciar la reticulación.
- [0117]** Como se da a conocer anteriormente, el residuo acetilénico debería seleccionarse preferiblemente de tal modo que se obtenga una diferencia de al menos 20 °C entre la temperatura a la que la polietercetona aromática reticulable se funde completamente y la temperatura a la que se inicia el curado. En algunas aplicaciones, por ejemplo grandes estructuras mecánicas o aplicaciones de soporte de carga, puede ser suficiente sin embargo con que la temperatura a la que se inicia el curado (inicio de curado) esté muy por encima de la temperatura de transición vítrea, tal como al menos 50 °C por encima de la temperatura de transición vítrea, para conseguir un buen recocido en condiciones controladas.
- [0118]** Aunque la temperatura a la que se inicia el curado debería estar preferiblemente muy por encima de la temperatura de fusión del polímero, es ventajoso que no sea demasiado alta para facilitar el inicio del curado. Por consiguiente, se prefiere que la temperatura a la que se inicia el curado esté por debajo de 500 °C, tal como por debajo de 450 o 400 °C.
- [0119]** Según una realización, moldeo pretende significar técnicas de moldeo en que pueda variarse la dimensión a lo largo de cualquier eje dado. Esto puede conseguirse mediante el uso de un molde con una cavidad. Por consiguiente, dicha realización abarca moldeo por inyección, moldeo por soplado en una cavidad de molde y moldeo por compresión. Sin embargo, dicha realización no abarca el moldeo por extrusión ya que la dimensión a lo largo de los ejes longitudinales no puede vararse en el moldeo por extrusión. La reticulación de la polietercetona aromática acetilénica puede efectuarse directamente en el molde o separada y posteriormente al moldeo.
- [0120]** Según una realización, el curado de la polietercetona aromática reticulable dada a conocer en la presente memoria y/o la composición dada a conocer en la presente memoria se inicia ventajosamente proporcionando al molde, la entrada o canal caliente una válvula de estrangulación o disposición de válvula de retención que crea calor en el polímero por la fricción causada durante la fase de inyección. La disposición de válvula puede ser una disposición sólida, mientras que el calor generado se controla a través de la velocidad de inyección. Existen numerosos modos de controlar la velocidad de inyección.
- [0121]** Es un modo de controlar la velocidad mediante un PLC (controlador lógico programable) usado para controlar los parámetros de moldeo por inyección de la mayoría de máquinas de moldeo por inyección modernas. El operario tendrá que efectuar entonces una serie de ensayos en que aumente en pequeños pasos la velocidad de inyección hasta que la temperatura de umbral en la disposición de válvula sea suficiente para iniciar el proceso de curado. La disposición de válvula se realiza ventajosamente ajustable con el mismo fin.
- [0122]** Otro modo es controlar el proceso activamente usando un sensor de temperatura en el molde y/o en la disposición de válvula. Un sensor de presión dispuesto ventajosamente justo antes de la disposición de válvula, opcionalmente con un segundo sensor de presión dispuesto después de la disposición de válvula, puede servir para el mismo fin, ya que indica la caída de presión y así la fricción generada. Pueden usarse también en combinación un sensor o sensores de temperatura y presión. Los datos generados por estos sensores se usan entonces como datos de proceso para controlar el ciclo de moldeo por inyección. Estos datos pueden usarse entonces para controlar la secuencia de inyección mediante control directo o el denominado control estadístico de proceso. El control estadístico de proceso es especialmente ventajoso cuando existe riesgo de desfase de medida, retraso de datos o resonancia del control de proceso en el proceso.
- [0123]** También es posible diseñar de tal modo que las partes de estrangulación del molde mismo constituyan una parte del artículo producido. Será posible de este modo:
- a) fabricar artículos que, debido a su tamaño o por el curado muy rápido de los polímeros usados, serían imposibles de fabricar de otro modo, y/o,
  - b) fabricar artículos en los que solo se curan ciertas partes, mientras que otras partes tienen las propiedades de un polímero no curado.
- [0124]** Es además posible controlar activamente el tamaño de orificio de la válvula de retención, permitiendo



por tanto controlar el perfil de temperatura mediante otros medios que solo la velocidad de inyección. Esto puede conseguirse, por ejemplo, mediante un actuador hidráulico que ajusta constantemente el tamaño de la abertura a través de la válvula de retención. Este control puede efectuarse mediante los datos de PLC solo o mediante la ayuda de datos de medida en el molde y/o alrededor de la válvula como se describe anteriormente.

5

**[0125]** La válvula de retención puede proporcionarse también con calentamiento y/o enfriamiento controlado, como reemplazo del ajuste mecánico del tamaño de orificio o como complemento del mismo. Puede controlarse también esto mediante los datos de PLC solo o mediante la ayuda de datos de medida en el molde y/o alrededor de la válvula como se describe anteriormente.

10

**[0126]** El molde se proporciona ventajosamente con uno o más sensores de temperatura con el fin de detectar el calor exotérmico causado por el proceso de curado. Es adecuado disponer varios de dichos sensores a lo largo de la trayectoria de flujo del polímero para detectar las variaciones en el curado de las diferentes partes del artículo producido. Estas medidas se usan adecuadamente para el control estadístico de proceso.

15

**[0127]** Pueden usarse principios similares a los descritos anteriormente en moldeo por extrusión. Será fácil, como es conocido por el especialista en la materia, conseguir un perfil de temperatura favorable para el curado cuando el material polimérico se plastifica primero y se calienta después adicionalmente en el molde de extrusión para iniciar el curado, mientras que las últimas partes del molde de extrusión enfriarán el artículo suficientemente para mantener su forma. La naturaleza continua del proceso es bien adecuada para el curado de la polietercetona aromática reticulable y/o la composición dadas a conocer en la presente memoria. Se consigue ventajosamente un calentamiento adicional calentando una parte predeterminada del molde de extrusión mediante una fuente de calor externa. Esto permitirá al operario controlar el proceso de curado no teniendo que basarse completamente en la velocidad de extrusión para la generación de calor.

25

**[0128]** La polietercetona aromática reticulable dada a conocer en la presente memoria y la composición dada a conocer en la presente memoria son también bien adecuadas para uso en un proceso de moldeo por compresión. Puede precalentarse una cantidad predeterminada de material polimérico a una temperatura algo por debajo de la temperatura de curado y ponerse en un molde abierto. Se cierra entonces el molde para que el material polimérico se distribuya en el molde como es el procedimiento normal en moldeo por compresión. Se adaptan el precalentamiento, la temperatura de molde, la viscosidad del material polimérico y la presión de compresión para que la fricción y presión de compresión generen el calor necesario para iniciar el curado, o como alternativa se calienta la herramienta de moldeo por compresión a una temperatura que active la reacción de curado. También es ventajoso en un proceso de moldeo por compresión proporcionar al molde uno o más sensores de temperatura y/o presión con el fin de detectar la reacción exotérmica durante el curado.

30

**[0129]** La polietercetona aromática reticulable dada a conocer en la presente memoria y la composición dada a conocer en la presente memoria pueden usarse también para producir fibras, tal como mediante extrusión. Dichas fibras pueden curarse mediante la iniciación de la reacción de curado al final de la tinción y finalizarse durante el alargamiento de la fibra o después del estiramiento (alargamiento) de la fibra por tratamiento térmico separado a una temperatura por encima de la temperatura de iniciación de los grupos curables. El curado puede formalizarse también en una etapa posterior de los haces de fibras o rodillos de fibras mediante tratamiento térmico separado o, en algunos casos, en la aplicación final cuando las fibras se procesan en su aplicación final.

45

**[0130]** Adicionalmente, la polietercetona aromática reticulable dada a conocer en la presente memoria y la composición dada a conocer en la presente memoria pueden usarse también para producir película polimérica, tal como películas que tienen un grosor menor de 500  $\mu\text{m}$ , tal como menor de 300  $\mu\text{m}$ . Típicamente, se obtienen películas termoplásticas mediante extrusión seguida de arrollamiento. El curado de la película puede iniciarse durante el arrollamiento, tal como mediante el uso de rodillos calentados, radiación térmica por IR u otra fuente de calentamiento por convección. La película puede cocerse también o postcurarse.

50

**[0131]** La viscosidad del material polimérico puede alterarse durante el procesamiento mediante modificadores de la reología para obtener los parámetros de proceso deseados.

55

**[0132]** La temperatura iniciadora del curado depende de la estructura de la parte acetilénica de la polietercetona aromática reticulable. Como se elabora anteriormente, se prefieren ciertos intervalos de temperatura con respecto a la iniciación del curado. La temperatura a la que se inicia el curado debería ser suficientemente baja para minimizar la degradación del material de la cadena polimérica durante el curado.

**[0133]** Existen varios modos de modificar la parte acetilénica como se da a conocer en la presente solicitud. Existe también la posibilidad de modificar las temperaturas de curado utilizando un catalizador o iniciador como se da a conocer anteriormente. Dichos catalizadores han probado reducir radicalmente la temperatura de iniciación del curado. También es posible añadir agentes de acoplamiento.

5

**[0134]** Se prefiere, según una realización, efectuar al menos una parte del curado después del proceso de moldeo. Este puede efectuarse, por ejemplo, mediante curado por rayo de electrones (EB) o curado ultravioleta (UV). Esto puede exigir también la necesidad de, por ejemplo, uno o más fotoiniciadores. En la mayoría de aplicaciones, puede conseguirse solo un curado superficial mediante curado UV, puesto que el polímero termoplástico no es transparente, sin embargo, será posible utilizar el curado por EB incluso para polímeros opacos. En aplicaciones tales como recubrimientos electrónicos, en que ciertas partes de la superficie tienen que retirarse, es ventajosa la ventaja de curar después del tratamiento o recubrimiento.

10

**[0135]** También es posible continuar un curado iniciado a temperatura menor. El artículo producido se pone aquí después del procedimiento de moldeo en una estufa durante un periodo de tiempo en el intervalo de media hora (30 minutos) a varios días, tal como 3 días o más. Este proceso es conocido como cocción. Para mantener partes importantes del artículo, tal como la parte del reborde de un recogedor de aceite, dentro de las tolerancias deseadas, el artículo puede disponerse en una plantilla durante el proceso de curado.

15

**[0136]** El curado de la superficie puede efectuarse mediante tratamiento de corona o calentamiento rápido. Será posible mediante este proceso curar la superficie de un artículo producido sin reblandecer el material polimérico.

20

**[0137]** La polietercetona aromática reticulable y composición dadas a conocer en la presente memoria, debido a las propiedades mecánicas mejoradas tales como estabilidad térmica y módulo E mejorado, permiten a dicha polietercetona aromática reticulable, cuando se cura, y/o a dicha composición, usarse a mayores temperaturas que las posibles con otros polímeros tales como polietercetona aromática. Por consiguiente, las polietercetonas aromáticas reticulables como se dan a conocer en la presente memoria son muy adecuadas para fabricar un gran número de artículos y pueden usarse para reemplazar las poliimidas.

25

30

**[0138]** Preferiblemente, dichos artículos pueden usarse en aplicaciones de desgaste y aplicaciones eléctricas. Son ejemplos de artículos típicos las carcasas de conectores, juntas para sistemas de agua caliente y vapor y manguitos expuestos a mucho calor.

35

**[0139]** Adicionalmente, se encontrarán sectores de aplicación adecuados y típicos en, pero sin limitación, vehículos de transporte civil y militar tales como coches, camiones, autobuses, motos, trenes, barcos y aviones, así como vehículos de recreo en los que, por ejemplo, la demanda de reducción de peso sea una demanda creciente.

40

**[0140]** Los componentes automotores, aeronáuticos y aeroespaciales producidos adecuadamente a partir de la polietercetona aromática reticulable y/o la composición como se dan a conocer en la presente memoria comprenden, pero sin limitación, por ejemplo paneles de carrocería exteriores y acristalamientos tales como luces posteriores, paneles de puerta, guardabarros, techos panorámicos, módulos de techo, plataformas traseras, escudos térmicos, blindajes y revestimientos antiastillables. Los artículos adecuados adicionales incluyen componentes exteriores tales como rejillas de ventilación, manillas de puerta, rejillas frontales, sistemas de espejo, bacas, estribos, alerones, tapas de depósito, carcasas de neumático y cubiertas de neumático, así como productos tradicionales del mercado secundario.

45

**[0141]** También es posible producir componentes mayores para camiones, autobuses, barcos y aviones. La polietercetona aromática reticulable y/o la composición pueden usarse además en iluminación, tal como en lentes, reflectores y carcasas de lámparas antiniebla; engastes, carcasas, lentes y reflectores de faros; abrazaderas de soporte de lámparas; reflectores y soportes de lámparas de tipo proyector; carcasas, reflectores y lentes de lámparas de combinación trasera. Estos pueden estar con recubrimiento básico, imprimados para pintar, metalizados directamente y/o moldeados en color.

50

55

**[0142]** La polietercetona aromática reticulable y/o la composición como se da a conocer en la presente memoria pueden usarse también para otros componentes estructurales así como interiores, tales como techos interiores compuestos, sistemas de absorción de energía, módulos del extremo frontal, paneles de instrumentos, guarniciones interiores, suelos de maletero, sistemas de absorción de energía de peatones y cubos de almacenamiento, así como piezas adecuadas para motos, tales como piezas no pintadas, depósitos, carenado,

chasis, armazones, contenedores y rejillas de equipaje, así como artículos para la seguridad del motorista tales como cascos y toda clase de protecciones.

5 **[0143]** La polietercetona aromática reticulable y la composición dadas a conocer en la presente memoria pueden usarse también en piezas de trenes de potencia tales como tomas de aire, engranajes de automóviles, recubrimientos de alambre, abrazaderas, juntas, carcasas electrónicas y eléctricas, componentes del sistema de combustible, poleas, sensores, cuerpos de admisión, transmisiones y piezas de transmisiones y cubiertas de balancín de válvula, así como otros componentes de zonas del motor del vehículo en las que el calor puede volver insuficientes los polímeros de la técnica anterior.

10 **[0144]** Otros sectores de aplicación adecuados de la polietercetona aromática reticulable y/o la composición como se dan a conocer en la presente memoria incluyen, pero sin limitación, artículos usados en el entretenimiento doméstico tales como aparatos y equipos de televisión, proyectores y dispositivos de audio, así como portadores móviles de entretenimiento e información y dispositivos de comunicación. Los sectores de aplicación adicionales  
15 incluyen dispositivos de comunicación tales como antenas, platos de parabólica, artículos y dispositivos para recreo, entretenimiento y actividades deportivas en los que, por ejemplo, sea importante la relación de peso a resistencia, tales como componentes de bajo peso en equipos de deportes extremos, incluyendo protecciones corporales, piezas de bicicletas de montaña, escudos térmicos y similares. Las aplicaciones adecuadas adicionales incluyen artículos  
20 tales como cañas de pescar y palos de golf.

**[0145]** Además, la tensión de fluencia en polímeros, que es actualmente un problema que exige el sobredimensionamiento de las estructuras portadoras hechas de materiales poliméricos, puede eliminarse o al menos reducirse mediante el uso de la polietercetona aromática reticulable y/o la composición como se da a conocer en la presente memoria.

25 **[0146]** Es también ventajoso utilizar la polietercetona aromática reticulable y/o la composición dadas a conocer en la presente memoria en la industria de electrodomésticos, inmobiliaria y de construcción. La polietercetona aromática reticulable y/o la composición pueden usarse para vigas, vigas maestras, raíles, paneles, marcos de ventana y submontajes, techos, suelos, puertas y marcos de puerta, picaportes, pomos, armarios,  
30 carcasas, electrodomésticos de cocina y sistemas de calefacción central y recuperación de energía, así como colectores de energía solar y otras piezas de sistemas y equipos de energía solar y eólica y calefacción. Pueden encontrarse sectores de aplicación adicionales entre los componentes, equipos e instalaciones eléctricos, tales como interruptores, películas, recubrimientos de alambre flexibles y rígidos, carcasas y componentes discretos.

35 **[0147]** La polietercetona aromática reticulable y/o composición dadas a conocer en la presente memoria pueden usarse también en la atención sanitaria, incluyendo de hombres y animales, y en equipos de laboratorio tales como equipo de atención cardiovascular y sanguínea, oxigenadores, filtros, bombas, máscaras, equipos de terapia de sueño, dispositivos de suministro de fármacos, inhaladores, jeringuillas, dispositivos de inyección, llaves de paso y válvulas, así como equipos ortopédicos, fijación externa de huesos, problemas de articulaciones,  
40 instrumentos mecánicos, instrumentos quirúrgicos, instrumentos electroquirúrgicos, instrumentos endomecánicos y dispositivos de acceso, así como subcomponentes y piezas de repuesto de los anteriores. La polietercetona aromática reticulable y/o la composición pueden usarse además para equipos de apoyo, diagnóstico y monitorización, tales como instrumentos portátiles, equipos para imagenología, dispositivos oculares, dispositivos dentales, material y viales de laboratorio, así como bandejas de esterilización.

45 **[0148]** Sin elaboración adicional, se cree que un especialista en la materia puede, usando la descripción precedente, utilizar la presente invención en su más amplia extensión. Las siguientes realizaciones específicas preferidas han de considerarse, por lo tanto, como meramente ilustrativas y no limitantes del resto de la divulgación en modo alguno.

50 **[0149]** Aunque la presente invención se ha descrito anteriormente con referencia a una o varias realizaciones específicas, no se pretende que esté limitada a la forma específica expuesta en la presente memoria. En lugar de ello, la invención está limitada solo por las reivindicaciones adjuntas y son igualmente posibles otras realizaciones distintas de las especificadas anteriormente dentro del alcance de estas reivindicaciones adjuntas, por ejemplo,  
55 diferentes de las descritas anteriormente.

**[0150]** En las reivindicaciones, el término "comprende/comprendiendo" no excluye la presencia de otros elementos o etapas. Adicionalmente, aunque pueden incluirse rasgos individuales en diferentes reivindicaciones, posiblemente estos puedan combinarse ventajosamente, y la inclusión en diferentes reivindicaciones no implica que

una combinación de rasgos no sea factible y/o ventajosa.

**[0151]** Además, las referencias singulares no excluyen una pluralidad. Los términos “un”, “una”, “primero”, “segundo”, etc. no descartan una pluralidad.

5

### Ejemplos

**[0152]** Los siguientes ejemplos son simples ejemplos y no debería interpretarse de modo alguno que limitan el alcance de la invención. En lugar de ello, la invención está limitada solo por las reivindicaciones adjuntas.

10

**[0153]** Los ejemplos 1-3 hacen referencia a la preparación de polietercetona aromáticas reticulables según las realizaciones dadas a conocer en la presente memoria, mientras que los ejemplos 4 y 5 son ejemplos de referencia. Todos los materiales de partida se obtuvieron a partir de fuentes comerciales, a menos que se afirme otra cosa, y se usaron sin purificación adicional a menos que se observe otra cosa.

15

### Ejemplo 1

**[0154]** Se cargaron 10,0 partes en peso de 4,4'-difluorobenzofenona, 9,9 partes en peso de 4,4'-dihidroxibenzofenona, 2,2 partes en peso de *N*-(4-hidroxifenil)-4-(feniletinil)ftalimida y 9,9 partes en peso de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en un recipiente de reacción equipado con condensador, termómetro, agitador mecánico, trampa de agua y entrada de nitrógeno, se disolvieron en una mezcla de 150 partes en peso de sulfolano y 270 partes en peso de tolueno y se calentaron a reflujo en atmósfera de nitrógeno. Se continuó el reflujo durante 2 horas a 120 °C hasta que no pudo recogerse ya agua de reacción. Se elevó gradualmente la temperatura a 160 °C durante 5 horas y se destiló el tolueno. Se mantuvo la mezcla de reacción a 160 °C durante 30 minutos adicionales y se vertió después de enfriar en 220 partes en peso de HCl 0,1 M, proporcionando una mezcla que tiene un pH de 3. Se agitó la mezcla durante 30 minutos, se filtró, se lavó con 100 partes en peso de agua y se secó en una estufa durante una noche, proporcionando un producto sólido amarillo claro.

20

25

**[0155]** El análisis de CL confirmó que el compuesto acetilénico *N*-(4-hidroxifenil)-4-(feniletinil)ftalimida se copolimerizaba en el polímero obtenido, como grupo terminal del extremo, que por tanto era una polietercetona acetilénica según una realización de la presente invención.

30

**[0156]** La polietercetona acetilénica obtenida tenía un punto de fusión de 345 °C como se determina por análisis de DSC.

35

### Ejemplo 2

**[0157]** Se disolvió ácido 3,5-difluorobenzoico (50 g, 0,316 mol) en 300 ml de tolueno a temperatura ambiente. Se añadió cloruro de tionilo (115 ml, 1,58 mol) a la disolución durante 30 min, tras de lo cual se calentó la mezcla a reflujo durante 6 h. Se destiló el cloruro de tionilo en exceso. Se añadieron a la mezcla resultante tolueno (300 ml), trietilamina (66 ml, 0,474 mol) y fenilacetileno (34,7 ml, 0,316 mol), seguido de purga con nitrógeno. Se añadió acetato de paladio (II) (0,142 g, 6 mmol) y se agitó la mezcla durante 2 h. Se añadieron 300 ml de tolueno y 150 ml de agua. Después de agitar y separación de fases, se lavó la fase orgánica con 150 ml de NaOH (ac) al 6,7 %, 110 ml de HCl (ac) al 6,6 % y se secó con MgSO<sub>4</sub>. Se filtró la mezcla y se concentró a vacío. Se añadieron 200 ml de metanol y se concentró la disolución a vacío hasta un volumen residual de 150 ml. Después de enfriar a 20 °C, se recogió el producto sólido mediante filtración, se lavó con 2 x 50 ml de metanol y se secó a vacío, proporcionando 1-(3,5-difluorofenil)-3-fenilprop-2-in-1-ona (PEKDF) en forma de material sólido (44,2 g, 0,183 mol). Se confirmó la identidad del compuesto acetilénico por CL-EM. El punto de fusión de la 1-(3,5-difluorofenil)-3-fenilprop-2-in-1-ona obtenida era de 89 °C, como se determinó por DSC.

40

45

50

**[0158]** Se mezclaron 4,4-difluorobenzofenona (125,0 g, 0,57 mmol) hidroquinona (56,5 g, 0,51 mmol), carbonato de potasio (118,8 g, 0,86 mmol), sulfolano (600 ml) y tolueno (1200 ml) en un reactor de vidrio de 2 l equipado con Dean-Stark y se calentó a reflujo sobre nitrógeno. Se añadió PEKDF (13,8 g, 0,06 mmol) a la mezcla de reacción después de 1 hora de reflujo y se continuó el reflujo durante 1 hora más. Se destiló entonces el tolueno durante 4 horas mientras la temperatura aumentaba de 119 a 190 °C. Se añadió HCl (1200 ml, 0,5 M) hasta que se alcanzó un pH 3. Se filtró la mezcla a través de un embudo de filtro de vidrio, se lavó el material sólido tres veces con agua (3 x 500 ml) y se secó en una estufa a 105 °C durante 24 horas, dando un producto sólido (145 g) que tiene PEKDF incorporado como grupo pendiente. El punto de fusión del polímero obtenido era de 300-350 °C, como se determinó por análisis de DSC. No se detectó monómero de PEKDF libre por análisis por CL-EM.

55

**Ejemplo 3**

**[0159]** Se calentaron a reflujo 4-bromofenol (289,8 g, 1,675 mol) y anhídrido acético (237,5 ml, 2,513 mol) durante 3 h y se enfriaron entonces a TA. Se añadió agua (500 ml) durante 25 min y se añadió entonces tolueno (1000 ml). Se separó la fase orgánica y se lavó con 2 x 500 ml de NaHCO<sub>3</sub> al 7,4 %, se secó con MgSO<sub>4</sub> y se filtró, lo que proporcionó 1200 ml de disolución de 4-bromofenol acetilado en tolueno.

**[0160]** Se mezclaron 636 ml de la disolución y trietilamina (248 ml, 1,776 mol), se purgó con nitrógeno y se añadieron trifenilfosfina (0,70 g, 2,7 mmol), yoduro de cobre (I) (0,34 g, 1,8 mmol) y dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (0,62 g, 0,9 mmol). Se calentó la mezcla a 80 °C y se añadió trimetilsililacetileno (138 ml, 0,977 mol) durante 1 h. Se agitó la mezcla resultante a 80 °C durante una noche y se filtró entonces. Se añadió NaOH (ac) (107 g en 320 ml de H<sub>2</sub>O) durante 30 min para filtrar, y se calentó entonces a reflujo durante 5 h. Después de enfriar a TA, se separaron las fases. Se acidificó la fase acuosa con 230 ml de HCl (conc.) y se extrajo con 3 x 300 ml de tolueno. Se secaron los extractos orgánicos combinados con MgSO<sub>4</sub>.

**[0161]** Se filtró la mezcla y se combinó el filtrado con 564 ml de la disolución de 4-bromofenol acetilado en tolueno anteriormente mencionada y trietilamina (219 ml, 1,57 mol). Se purgó la mezcla con nitrógeno, tras de lo cual se añadieron trifenilfosfina (0,62 g, 2,4 mmol), yoduro de cobre (I) (0,30 g, 1,6 mmol) y dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (0,55 g, 0,8 mmol). Se calentó la mezcla a 80 °C durante 7 h y se dejó enfriar entonces a TA durante una noche, tras de lo cual se filtró la mezcla. Se secó el producto obtenido a vacío, obteniéndose 4-[2-(4-hidroxifenil)etinil]fenol acetilado en forma de material sólido (7,8 g, 26,5 mmol).

**[0162]** Se disolvió el 4-[2-(4-hidroxifenil)etinil]fenol acetilado (8 g, 0,038 mol) en mezcla de MeOH/KOH (60 ml, 20 g de KOH) y se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. Se acidificó la mezcla mediante la adición de HCl (1 M) hasta que el pH era de 2-3 y se formaba precipitado. Se filtró el material sólido y se secó en una estufa a 105 °C durante 24 horas, obteniéndose 4-[2-(4-hidroxifenil)etinil]fenol (OHPEP) en forma de un producto sólido blanco (3,7 g). No se encontró material de partida por análisis de TLC usando AcOEt/heptano (mezcla 50:50) como sistema disolvente. El análisis de CL-EM del producto dio solo un pico en UV con el pico de masa correcto para el producto hidrolizado.

**[0163]** Se mezclaron 4,4-difluorobenzofenona (36,4 g, 0,17 mol) hidroquinona (16,5 g, 0,15 mol), carbonato de potasio (34,6 g, 0,25 mol), OHPEP (3,5 g, 0,02 mol), sulfolano (180 ml) y tolueno (360 ml) en un reactor de vidrio de 1 l equipado con Dean-Stark y se calentó a reflujo sobre nitrógeno. Se retiró continuamente el agua durante 2 horas y se destiló entonces el tolueno durante 2 horas mientras la temperatura aumentaba de 110 a 170 °C. Se continuó la reacción durante 45 minutos y se enfrió entonces a temperatura ambiente. Se añadió HCl (400 ml, 0,5 M) hasta que alcanzó pH 3. Se filtró la mezcla a través de un embudo de filtro de vidrio, se lavó el material sólido tres veces con agua (3 x 200 ml) y se secó en una estufa a 105 °C durante 24 horas, dando un producto sólido (51 g). El punto de fusión del polímero obtenido era de 280-320 °C, como se determinó por análisis de DSC. No se detectó monómero de OHPEP libre por análisis con CL-EM.

**Ejemplo 4 (Ejemplo de referencia-PEK)**

**[0164]** Se disolvieron 4,4'-difluorobenzofenona (7,9 g; 36 mmol), 4,4'-dihidroxibenzofenona (8,0 g; 37 mmol) y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8,1 g, 56 mmol) en una mezcla de 115 g de sulfolano y 210 ml de tolueno en un matraz de tres bocas dotado de trampa de Dean-Stark, condensador, agitador mecánico y entrada de nitrógeno. Se realizó toda la operación en atmósfera de nitrógeno con agitación continua. Se calentó la mezcla a 120° C, se mantuvo a reflujo durante aproximadamente 3 horas y se retiró continuamente el agua generada de la mezcla de reacción mediante destilación azeotrópica. Después de retirar el agua se mantuvo la temperatura a 120-130°C durante aproximadamente 1 hora y se destiló el tolueno al mismo tiempo. Se mantuvo entonces la reacción a 133 °C durante 4 horas. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se obtuvo la PEK precipitando con agua ácida. Se lavó el polímero con metanol y agua y se secó durante 24 horas a 60 °C. El análisis de CG mostró menos de 1 % en peso de monómeros en el producto. El punto de fusión era de 180-300 °C, como se determinó por análisis de DSC.

**Ejemplo 5 (Ejemplo de referencia- PEEK)**

**[0165]** Se mezclaron 4,4-difluorobenzofenona (82,5 g, 0,38 mol), hidroquinona (41,8 g, 0,38 mol), carbonato de potasio (78,8 g, 0,57 mol), sulfolano (400 ml) y tolueno (800 ml) en un reactor de vidrio de 2 l equipado con Dean-Stark y se calentó a reflujo sobre nitrógeno. Se retiró continuamente el agua durante 4 horas y se destiló entonces el

tolueno, aumentando la temperatura de 119 a 181 °C. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se añadió HCl (1000 ml, 0,5 M) hasta alcanzar un pH 3. Se filtró el material sólido, se lavó tres veces con agua (900 ml) y se secó en una estufa a 105 °C durante 24 horas, dando una PEEK como producto sólido marrón (109 g). El punto de fusión era de 300-350 °C como se determinó por análisis de DSC.

5

**[0166]** Se determinaron los puntos de fusión de los polímeros obtenidos mediante medidas de DSC, mientras que la temperatura de curado se determinó mediante ensayos de reología de fusión (excepto para el ejemplo 2, para el que la temperatura de curado se determinó con DSC modulada). En la Tabla 1, se dan los valores para los polímeros de los ejemplos 1 a 5.

10

Tabla 1

Muestra	Pf (°C)	Inicio de curado (°C)	Observaciones
Ej. 1	345	445	Reología de fusión
Ej. 2	325	306	Bajo curado (antes de fusión), medido por DSC modulada
Ej. 3	300	375	Reología de fusión
Ej. 4 (PEK)	300	-	Sin curado
Ej. 5 (PEEK)	325	-	Sin curado

#### Medidas de DSC

15

**[0167]** Instrumento: TA-Instruments DSC Q2000. Cantidad de muestra: 2-10 mg.

1) Procedimiento de DSC estándar:

20 a. Equilibrar a 40 °C

b. Pendiente de 20 °C/min hasta 500 °C.

2) Procedimiento de DSC modulada (ejemplo 2):

25

a. Equilibrar a 35,00 °C

b. Modular  $\pm 1,00$  °C cada 60 segundos

30 c. Isotermia durante 5,00 min

d. Pendiente de 3,00 °C/min hasta 525,00 °C

#### Ensayos de reología de fusión

35

**[0168]** Instrumento: reómetro ARES G2 con sistema de control de temperatura FCO

Geometría:

40 Superior: placa paralela desechable de 25 mm con deflector térmico de bloque

Inferior: placa paralela desechable de 40 mm con deflector térmico de bloque

Procedimiento de ensayo:

45

**[0169]**

Ensayo por etapas de la temperatura de flujo:

50 Temperatura: de 320 o 340 a 500 °C, Etapa: 5 °C/etapa, velocidad de cizalladura: 10 1/s

**[0170]** Se precalentó la geometría del ensayo a la temperatura de partida antes de cargar la muestra. Se

efectuó un hueco nulo a la temperatura de partida del ensayo.

**[0171]** Se comparó la captación de disolvente después de 14 horas de almacenamiento a temperatura ambiente sin agitación para el polímero del ejemplo 2 después de la reticulación y para el ejemplo 5 (PEEK) usando 5 dimetilformamida (DMF) y tolueno. La PEEK captó un 57 y un 50 % más de disolvente que el polímero reticulado, respectivamente. Por ello, la reticulación aumenta significativamente la resistencia a disolventes del polímero.

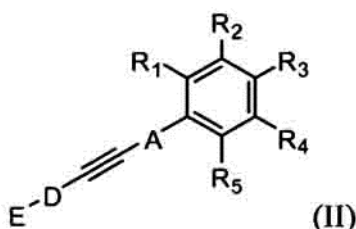
## REIVINDICACIONES

1. Una polietercetona aromática reticulable que comprende al menos dos residuos, comprendiendo cada uno un triple enlace de carbono-carbono, en la que

5 uno de dichos dos residuos está presente en dicha polietercetona en forma de un grupo pendiente o un residuo en el que el triple enlace de carbono-carbono es parte de la cadena polimérica;

el otro de dichos dos residuos está presente en dicha polietercetona en forma de un grupo terminal del extremo; siendo obtenible dicha polietercetona aromática reticulable mediante copolimerización de al menos dos monómeros aromáticos, dando lugar a un enlace éter y/o enlace de tipo cetona tras la polimerización, y al menos dos compuestos acetilénicos, o sometiendo al menos a una polietercetona aromática a reacción con al menos dos compuestos acetilénicos; y dichos dos compuestos acetilénicos se seleccionan independientemente de los compuestos según la fórmula II,

15



en la que

20 R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, hidroxilo, haluro de acilo, nitro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub> y un residuo según la fórmula (III);

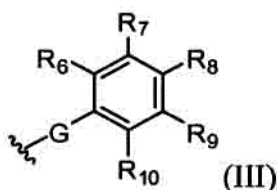
R<sub>2</sub> a R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, hidroxilo, haluro de acilo, nitro y un residuo según la fórmula (III);

25

"A" es un enlace directo, un grupo enlazante electrodonante tal como metileno, o un enlace éter (-O-), o un grupo enlazante electroattractor tal como un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-);

30 "D" es un enlace directo, un grupo enlazante electrodonante tal como metileno, o un enlace éter (-O-), o un grupo enlazante electroattractor tal como un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-);

"E" se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub> y un residuo según la fórmula (IV); la fórmula (III) es un residuo como se representa a continuación



35

en la que

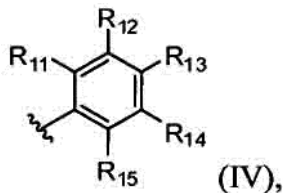
40 R<sub>6</sub> a R<sub>10</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, hidroxilo, nitro y haluro de acilo;

"G" es un enlace directo, un grupo enlazante electrodonante tal como metileno, o un enlace éter (-O-), o un grupo enlazante electroattractor tal como un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-); y

45 la línea ondulada indica el punto de acoplamiento;



la fórmula (IV) es un residuo como se representa a continuación



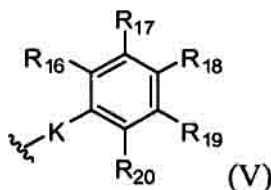
5 en la que

R<sub>11</sub> y R<sub>15</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, hidroxilo, haluro de acilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub> y un residuo según la fórmula (V);

10 R<sub>12</sub> a R<sub>14</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, hidroxilo, haluro de acilo, nitro y un residuo según la fórmula (V); y

la línea ondulada indica el punto de acoplamiento;

15 la fórmula (V) es un residuo como se representa a continuación



en la que

20

R<sub>16</sub> a R<sub>20</sub> se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, hidroxilo, nitro y haluro de acilo;

"K" es un enlace directo, un grupo enlazante electrodonante tal como metileno, o un enlace éter (-O-), o un grupo enlazante electroattractor tal como un enlace carbonilo (-C(O)-); y

25

la línea ondulada indica el punto de acoplamiento.

2. La polietercetona aromática reticulable según la reivindicación 1, en la que dichos monómeros aromáticos se seleccionan del grupo consistente en 4,4'-difluorobenzofenona, 4,4'-dihidroxibenzofenona, hidroquinona, resorcinol, difeniléter, 1,4-difenoxibenceno, 1,3-difenoxibenceno, cloruro de tereftaloilo, cloruro de isoftaloilo o derivados y análogos de los mismos.

30

3. La polietercetona aromática reticulable según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha polietercetona aromática reticulable comprende al menos 10 unidades repetidas.

35

4. La polietercetona aromática reticulable según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha polietercetona se selecciona del grupo consistente en polietercetona (PEK) aromática, polieteretercetona (PEEK) aromática, polietercetonaacetona (PEKK) aromática y polietercetonaetercetonaacetona (PEKEKK), y en la que dicha polietercetona comprende al menos dos residuos, comprendiendo cada uno al menos un triple enlace de carbono-carbono.

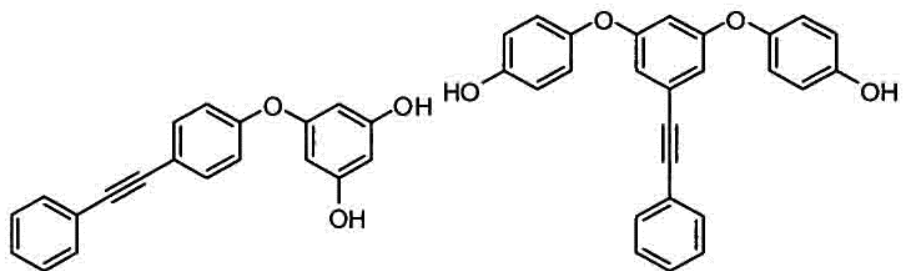
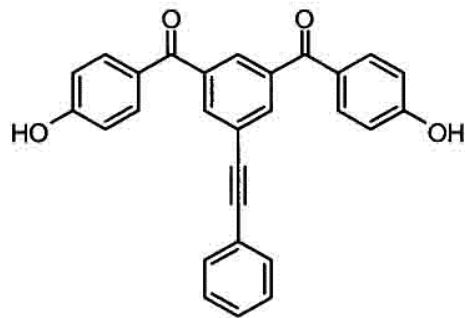
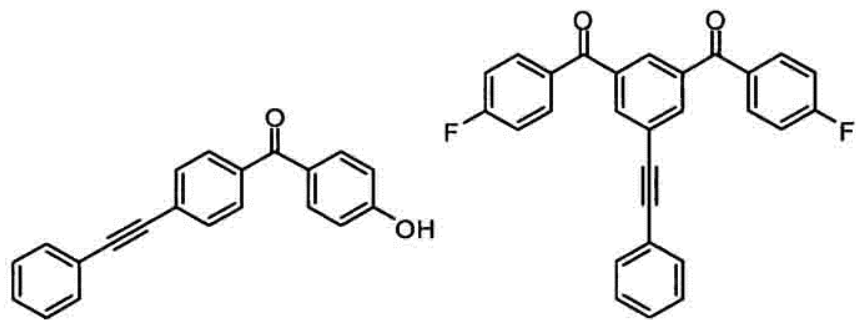
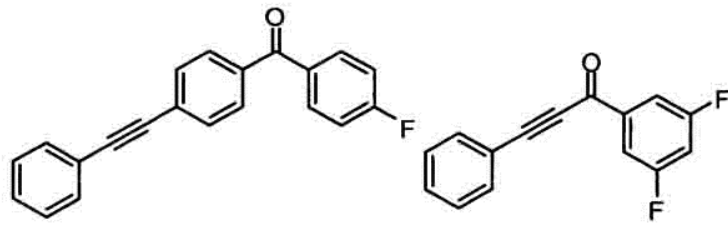
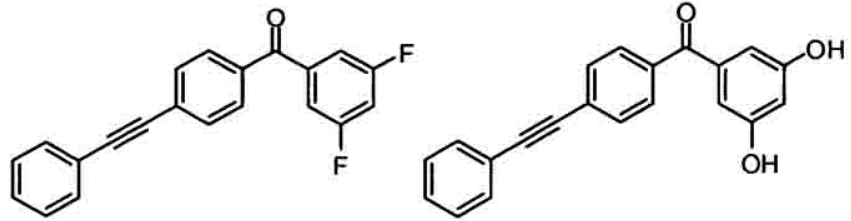
40

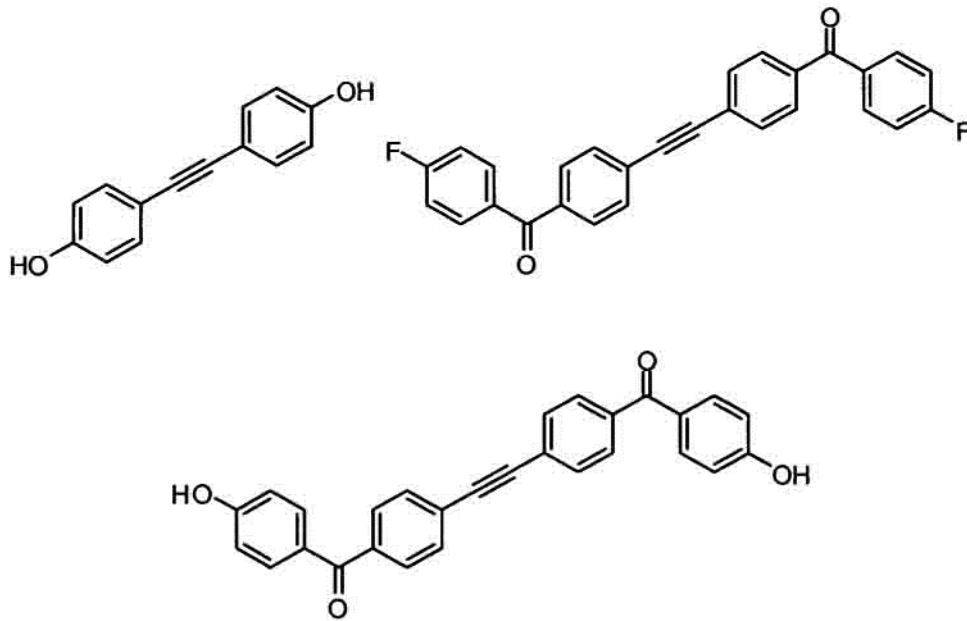
5. La polietercetona aromática reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que "E" es un residuo según la fórmula (IV), en la que R<sub>11</sub> y R<sub>15</sub> son hidrógeno y "D" es un enlace directo.

45

6. La polietercetona aromática reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que R<sub>6</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> y R<sub>20</sub>, si están presentes, son hidrógeno.

7. La polietercetona aromática reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que "A", "D", "G" y "K" se seleccionan independientemente del grupo consistente en un enlace directo, un enlace éter (-O-) y un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-).
- 5
8. La polietercetona aromática reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que al menos uno de R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub>, o R<sub>6</sub> a R<sub>20</sub>, si está presente, es flúor.
9. La polietercetona aromática reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que al menos uno de R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> es un residuo según la fórmula (III), al menos uno de R<sub>6</sub> a R<sub>10</sub> es halógeno y "G" es un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-).
- 10
10. La polietercetona aromática reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que "E" es un residuo según la fórmula (IV), al menos uno de R<sub>11</sub> a R<sub>15</sub> es un residuo según la fórmula (V), al menos uno de R<sub>16</sub> a R<sub>20</sub> es halógeno y "K" es un enlace de tipo carbonilo (-C(O)-).
- 15
11. La polietercetona aromática reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>5</sub> son hidrógeno, y R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub> son distintos de hidrógeno.
- 20
12. La polietercetona aromática reticulable según la reivindicación 1 a 10, en la que R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub> son hidrógeno, uno de R<sub>2</sub> a R<sub>4</sub> se selecciona del grupo consistente en flúor y un residuo según la fórmula (III) y los otros dos de R<sub>2</sub> a R<sub>4</sub> son hidrógeno.
- 25
13. La polietercetona aromática reticulable según la reivindicación 1, en la que el compuesto se selecciona del grupo consistente en:





14. La polietercetona aromática reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que dicho residuo acetilénico está presente en dicha polietercetona aromática reticulable en una cantidad correspondiente a entre 0,5 y 40 % en moles de la cantidad molar total de monómeros aromáticos y compuestos acetilénicos usados para obtener dicho poliéter aromático acetilénico.

15. Una composición que comprende al menos una polietercetona aromática reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en la que dicha composición comprende entre 0,1 y 99,9 % en peso de dicha polietercetona aromática reticulable, al menos un polímero adicional y/o al menos una carga, refuerzo, pigmento, plastificante y/o cualquier otro aditivo.