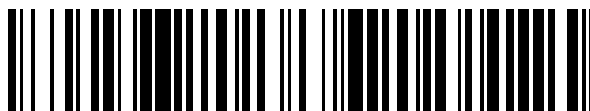


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 752**

51 Int. Cl.:

C08G 10/00 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

C09D 171/00 (2006.01)

C08J 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2010 E 10739093 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2393856**

54 Título: **Fibras aprestadas con poliétercetona**

30 Prioridad:

05.02.2009 US 150129 P

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

01.08.2016

73 Titular/es:

**ARKEMA INC. (100.0%)
900 First Avenue, Bldg. 4-2
King of Prussia PA 19406, US**

72 Inventor/es:

**BERTELO, CHRISTOPHER A. y
O'BRIEN, GREGORY S.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 578 752 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

Fibras aprestadas con poliétercetonacetonas

Campo de la invención

5 La invención se refiere a fibras aprestadas con un revestimiento de poliétercetonacetona amorfa así como a polímeros reforzados que incluyen tales fibras aprestadas.

Discusión de la técnica relacionada

10 Para las superficies de las fibras, tales como fibras de vidrio y fibras de carbono, existen varios tratamientos químicos para ayudar a su manipulación, mejorar su capacidad de procesado en los procesos de mezcla y aguas abajo tales como el moldeo por inyección, y mejorar la resistencia y otras propiedades para aplicaciones específicas de uso final. Antes de agrupar los filamentos conjuntamente después de la formación, se aplica una composición de revestimiento o composición de apresto a al menos una porción de la superficie de los filamentos individuales para protegerlos de la abrasión y para ayudar a su procesado. Las composiciones de apresto pueden proporcionar protección a lo largo de las etapas de procesado subsiguientes, tales como aquéllas en las que las fibras pasan por puntos de contacto como en el devanado de las fibras y hebras sobre un paquete de formación, el secado de la composición de apresto basada en agua o en disolventes para separar el agua o el disolvente (si el apresto ha sido aplicado a las fibras usando una disolución), la torsión desde un paquete a una bobina, el plegado para colocar el hilo sobre los paquetes muy grandes normalmente usados como la urdimbre en un tejido, el corte en estado húmedo o seco, el traslado a agrupaciones o grupos de hebras mayores, el desenrollado para usar como refuerzo, y otros procesos aguas abajo.

20 Además, las composiciones de apresto pueden jugar un papel doble cuando se colocan sobre fibras que refuerzan matrices poliméricas en la producción de plásticos reforzados con fibras. En tales aplicaciones, la composición de apresto proporciona protección y también puede proporcionar compatibilidad entre la fibra y el polímero o resina matriz. Por ejemplo, fibras en forma de tejidos y esteras tejidas y no tejidas, hebras de mecha y cortadas se han usado con resinas, tales como resinas termoestables y termoplásticas, para la impregnación por, encapsulación por, o refuerzo de la resina. En tales aplicaciones, es deseable maximizar la compatibilidad entre la superficie y la resina polimérica mientras que también mejora la facilidad de procesado y fabricación. Sin embargo, muchas resinas poliméricas; especialmente las termoplásticas técnicas con muy alta cristalinidad tales como poliarilétercetonas cristalinas, no exhiben buena adhesión a varias superficies de las fibras. La mala adhesión en la interfase entre la superficie de la fibra y la matriz de resina polimérica dificulta aprovechar al máximo las mejoras de propiedades potencialmente realizables por medio de la incorporación de las fibras en tales matrices. Adicionalmente, muchas de las composiciones de apresto que se han desarrollado hasta la fecha tienen una estabilidad insatisfactoria a las altas temperaturas de procesado típicamente requeridas para mezclar fibras con resinas termoplásticas técnicas.

35 Por consiguiente, sería deseable desarrollar enfoques alternativos para acrecentar la compatibilidad de resinas termoplásticas técnicas y similares con fibras de varios tipos para que puedan obtenerse materiales compuestos que tengan mejores propiedades. El documento EP0374593 describe el apresto de fibras tratadas con un silano organofuncional desde 0 hasta una cantidad efectiva de agente de condensación, donde la cantidad es cero cuando el polímero formador de películas se selecciona de un copolímero epoxi poliuretano y dos polímeros formadores de películas, cuando uno es un polímero que contiene restos epoxi y el otro es un poliuretano. Se cita que la PEKK tiene una matriz resistente a altas temperaturas pero no se considera como agente de apresto. Además, se especifica que tiene que incluirse un agente de condensación. El documento CA2023864 considera un material compuesto en el cual están considerados 3 componentes: un poli(sulfuro de arileno) terminado en amina, una fibra de carbono y, entre los polímeros citados, PEKK. El documento CA2023864 no describe un material compuesto en el que se combinen una fibra y una PEKK amorfa como agente de apresto. Además, el documento CA2023864 no describe la ventaja de usar PEKK amorfa para tal material compuesto. El documento US 5844036 describe un material compuesto con una matriz de poliarilétercetona y al menos dos tipos de cargas cada una proporcionando propiedades únicas. La segunda carga es una carga inmovilizante no termoplástica usada para inmovilizar la porción amorfa del polímero tipo poliarilétercetona parcialmente cristalino.

Breve resumen de la invención

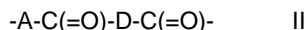
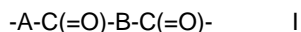
50 La presente invención proporciona una fibra aprestada que comprende una fibra que tiene un revestimiento de poliétercetonacetona amorfa, así como un método para fabricar una fibra aprestada que comprende revestir una fibra con poliétercetonacetona amorfa. En otro aspecto, la invención proporciona un polímero reforzado que comprende una matriz de polímero y fibras aprestadas que comprenden fibras que tienen un revestimiento de poliétercetonacetona amorfa.

Breve descripción del dibujo

55 La Figura 1 muestra micrografías de fibras aprestadas con PEKK y PEEK, y demuestra el modo de fallo en fibras de cada apresto.

Descripción detallada de ciertas realizaciones de la invención

5 Fibras aprestadas de acuerdo con la presente invención son ventajosamente fabricadas revistiendo fibras con una composición polimérica compuesta de una poliétercetonacetona amorfa (no cristalina). Las poliétercetonacetonas amorfas adecuadas para usar en la presente invención comprenden (y preferiblemente consisten esencialmente en o consisten en) unidades repetitivas representadas por las siguientes fórmulas I y II:



10 En las que A es un grupo p,p'-Ph-O-Ph-, Ph es un radical fenileno, B es p-fenileno, y D es m-fenileno. La relación de isómeros de Fórmula I : Fórmula II (T:I) en la poliétercetonacetona se selecciona para que dé un polímero amorfo. Para los fines de esta invención, un polímero amorfo quiere decir un polímero que no exhibe un punto de fusión cristalino por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

15 Las poliétercetonacetonas son bien conocidas en la técnica y pueden prepararse usando cualquier técnica de polimerización adecuada, incluyendo los métodos descritos en las siguientes patentes: Patentes de EE.UU. Nos. 3.065.205; 3.441.538; 3.442.857; 3.516.966; 4.704.448; 4.816.556; y 6.177.518. Pueden emplearse mezclas de poliétercetonacetonas.

20 En particular, la relación Fórmula I: Fórmula II (algunas veces denominada en la técnica como la relación T/I) puede ajustarse como se desee variando las cantidades relativas de los diferentes monómeros usados para preparar la poliétercetonacetona. Por ejemplo, puede sintetizarse una poliétercetonacetona haciendo reaccionar una mezcla de cloruro de tereftaloilo y cloruro de isoftaloilo con difenil éter. Aumentando la cantidad de cloruro de tereftaloilo relativa a la cantidad de cloruro de isoftaloilo aumentará la relación Fórmula I: Fórmula II (T/I). En general, una poliétercetonacetona que tenga una relación Fórmula I: Fórmula II relativamente alta será más cristalina que una poliétercetonacetona que tenga una relación Fórmula I: Fórmula II menor. Una poliétercetonacetona amorfa que tenga una relación T/I de 55:45 a 65:35 es particularmente adecuada para usar en la presente invención.

25 Poliétercetonacetonas amorfas adecuadas están disponibles en fuentes comerciales, tales como, por ejemplo, ciertas de las poliétercetonacetonas vendidas bajo el nombre comercial OXPEKK por Oxford Performance Materials, Enfield, Connecticut, que incluyen la poliétercetonacetona OXPEKK-SP.

30 La composición polimérica usada como apresto de fibras puede estar adicionalmente compuesta de componentes diferentes de la poliétercetonacetona amorfa, tales como estabilizantes, pigmentos, compuesto auxiliares de procesado, cargas, y similares. Si el apresto es para aplicar a las fibras en forma de disolución, tales componentes adicionales deben ser preferiblemente solubles en el disolvente o mezcla de disolventes empleados. En ciertas realizaciones de la invención, la composición polimérica esencialmente consiste en o consiste en una poliétercetonacetona amorfa. Por ejemplo, la composición polimérica puede estar exenta o esencialmente exenta de cualquier tipo de polímero diferente de una poliétercetonacetona amorfa.

35 La presente invención es útil en conexión con cualquier tipo de fibra, pero particularmente con fibras para usar como refuerzos o cargas en matrices poliméricas. Tales fibras incluyen, por ejemplo, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras poliméricas, fibras metálicas, fibras minerales (cerámicas, inorgánicas) y similares. Pueden obtenerse fibras de vidrio a partir de cualquier tipo de vidrio, por ej., vidrio A, vidrio E, vidrio S, o vidrio D. Las fibras de carbono (las cuales incluyen fibras de grafito) se preparan típicamente por pirólisis de fibras orgánicas (tales como PAN). Las fibras poliméricas incluyen fibras fabricadas a partir de cualquier de los tipos conocidos de polímeros termoplásticos tales como poliamidas, poliolefinas, poliaramidas, poliésteres, poli(p-fenileno-2,6-benzobisoxazol)(PBO), y similares. Las fibras metálicas adecuadas incluyen fibras preparadas usando cualquier tipo de metal o aleación metálica, tales como hierro, acero, aluminio, aleaciones de aluminio, cobre, titanio, níquel, oro, plata y similares. Las fibras minerales que pueden usarse en la presente invención son fibras fabricadas a partir de minerales naturales o sintéticos, óxidos refractarios u óxidos metálicos e incluyen, pero no se limitan a, lana mineral, lana de roca, lana mineral, fibras de basalto, fibras de alúmina, fibras de berilia, fibras de magnesita, fibras de toria, fibras de zirconia, fibras de carburo de silicio, fibras de cuarzo, fibras de boro, fibras de asbestos y fibras de alto contenido de sílica y similares.

45 Pueden aprestarse fibras de cualquier diámetro o longitud con un revestimiento de poliétercetonacetona amorfo de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, la fibra puede ser de 1 micrómetro a 1 mm de diámetro. Típicamente, la fibra es muchas veces más larga que su diámetro. Por ejemplo, la longitud de la fibra puede ser al menos 10, 100, 1000 ó 10.000 veces el diámetro de la fibra.

55 En una realización de la invención, la poliétercetonacetona amorfa se aplica a la fibra como una composición de apresto compuesta de la poliétercetonacetona y un disolvente adecuado o mezcla de disolventes adecuada y luego el disolvente o la mezcla de disolventes se separan por secado para depositar un revestimiento relativamente fino de la poliétercetonacetona sobre la superficie de la fibra. Como disolvente puede utilizarse cualquier sustancia capaz de disolver la poliétercetonacetona, incluyendo, por ejemplo, compuestos orgánicos halogenados (preferiblemente clorados) tales como o-diclorobenceno, 1,2-dicloroetano, diclorometano (cloruro de metileno), alfa-cloronaftaleno y tetracloroetileno. Otros disolventes adecuados pueden incluir benzofenona, difenilsulfona, 2-fenilfenol, p-metoxifenol, 2-

metoxinaftaleno, etil-4-hidroxibenzoato, N-ciclohexil-2-pirrolidona, pentafluorofenol, ftalato de dimetilo, nitrobenzono y benzoato de fenilo. Los ácidos minerales acuosos (por ej., ácido sulfúrico y/o ácido nítrico) son ejemplos de otros disolventes que podrían usarse para este fin. En una realización de la invención, la poliétercetonacetona amorfa se sintetiza en un disolvente adecuado y el producto de la reacción de polimerización resultante se usa como la composición de apresto (evitando de este modo la necesidad de aislar la poliétercetonacetona de la mezcla de reacción de polimerización y a continuación redisolverla). El disolvente debe seleccionarse basado en su compatibilidad con las fibras a aprestar de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, el disolvente no debe disolver o degradar las fibras.

La poliétercetonacetona amorfa preferiblemente forma un revestimiento relativamente fino sobre la superficie de la fibra. Por ejemplo, el revestimiento de poliétercetonacetona puede ser de 1 a 50 micrómetros de espesor. En una realización de la invención, las superficies de las fibras están completamente cubiertas por el revestimiento de poliétercetonacetona, aunque en otras realizaciones ciertas porciones de las superficies de las fibras permanecen sin revestir. Típicamente, el revestimiento de poliétercetonacetona amorfa puede comprender de 0,01 a 10% en peso de las fibras aprestadas.

En el momento en el que es aprestada con la poliétercetonacetona amorfa, la fibra puede estar en la forma de filamentos individuales, hilos torcidos, fibras, hebras, mechas, esteras, mallas, lienzos o un tejido (tejido o no tejido). Después de aprestar, las fibras pueden ser procesadas adicionalmente (por ej., pueden aprestarse filamentos individuales y los filamentos aprestados pueden luego ser convertidos en hilos, fibras, hebras, mechas, esteras, mallas, lienzos, tejidos tejidos, tejidos no tejidos y similares). En una realización, en el momento en el que es aprestada la fibra está en forma continua (por ej., un filamento, fibras, hebra o hilo intacto), pero a continuación se convierte en una forma discontinua por corte, troceado u otra operación. Las fibras discontinuas aprestadas pueden, por ejemplo, tener una longitud de 0,5 a 20 mm. Las fibras aprestadas pueden usarse, en forma continua o discontinua, en la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras.

Los medios para aplicar la composición de apresto incluyen, pero no se limitan a, almohadillas, pulverizadores, rodillos o baños de inmersión, los cuales permiten que se humecte una cantidad sustancial de las superficies de los filamentos individuales de la fibra con la composición de apresto. La composición de apresto puede aplicarse a las fibras por inmersión, pulverización, revestimiento con rodillos, extrusión, pultrusión, o similares. En una realización, la composición de apresto se aplica a las fibras continuamente.

Si en la composición de apresto está presente un disolvente, el disolvente se separa después de que la composición de apresto se aplica a la fibra. El disolvente puede separarse por calentamiento de la fibra para evaporar el disolvente, dejando que el disolvente se evapore a temperatura y presión ambientales y/o sometiendo la fibra a vacío. Cuando el disolvente se separa por calentamiento, la temperatura variará dependiendo de los tipos de disolvente y fibra usados. El disolvente puede separarse continuamente, por ejemplo, pasando fibra a través de un calentador, tal como un horno de tubo. El tiempo requerido para separar el disolvente variará dependiendo de la temperatura y del disolvente, sin embargo, el tiempo requerido es típicamente de varios segundos a varias horas, preferiblemente 10 a 20 segundos. Si se ha usado una disolución ácida, las fibras pueden hacerse pasar a través de agua para separar el ácido residual (dilución extractiva) o hacerse pasar a través de una disolución básica para separar y/o neutralizar el ácido residual.

Aunque las fibras aprestadas de acuerdo con la presente invención pueden combinarse con o mezclarse con cualquier tipo de matriz polimérica, que incluyen matrices poliméricas termoplásticas o termoestables, son particularmente útiles cuando se desea proporcionar refuerzo con fibras a una matriz polimérica compuesta, que consiste esencialmente en, o que consiste en un material termoplástico cristalino y/o resistente a alta temperatura ya que estos materiales con frecuencia exhiben una adhesión interfacial a varios tipos de superficies de las fibras que no es completamente satisfactoria. Un apresto de poliétercetonacetona amorfa sobre la fibra de acuerdo con la presente invención ayuda a mejorar tal adhesión, acrecentando de este modo las propiedades mecánicas y otras propiedades del material compuesto resultante.

Materiales termoplásticos adecuados cristalinos y/o resistentes a alta temperatura incluyen, pero no se limitan a, poliarilétercetonas (tales como poliéterceton (PEK) cristalina, poliétereterceton (PEEK) cristalina, poliétercetonacetona (PEKK) cristalina, poliéteretereterceton (PEEEK), poliéteretercetonacetona (PEEKK), poliétercetonaeetereterceton (PEKEKK), y poliétercetonacetona (PEKKK)), poliimididas, poliéterimididas, poliamidimididas, polisulfonas, poliétersulfonas; poliariléteres, policarbonatos, polímeros cristales líquidos, poli(sulfuro de fenileno), poliarilenos (polifenilenos), poliamidas, poliftalamidas, poli(ésteres aromáticos) y similares.

En una realización de la invención, pueden mezclarse fibras troceadas aprestadas con poliétercetonacetona amorfa con una resina polimérica y suministrarse a una máquina de moldeo por compresión o por inyección para ser conformada en materiales compuestos reforzados con fibras. Típicamente, las fibras troceadas se mezclan con pelets de una resina polimérica termoplástica en una extrusora. Por ejemplo, pueden alimentarse pelets de polímero por un primer puerto de una extrusora de doble husillo y a continuación alimentar las fibras troceadas aprestadas por un segundo puerto de la extrusora con el polímero fundido para formar una mezcla fibra/resina. Alternativamente, los pelets de polímero y las fibras troceadas pueden mezclarse en seco y alimentarse conjuntamente a una extrusora de un único husillo en la que la resina es fundida y las fibras se dispersan por toda la resina fundida para formar la mezcla fibra/resina. A continuación, la mezcla fibra/resina es desgasificada y conformada en pelets. Los pelets de fibra/resina pueden

alimentarse a continuación a una máquina de moldeo y conformarse en artículos moldeados del material compuesto que tienen una dispersión sustancialmente homogénea de fibras por todo el artículo de material compuesto.

Las fibras aprestadas de la presente invención también pueden usarse en aplicaciones de materiales termoplásticos con fibras largas. Pueden fabricarse componentes estructurales de polímeros termoplásticos reforzados con fibras a partir de granulados (pelets) termoplásticos de fibra larga (LFT), láminas termoplásticas con vidrio para esteras (GMT), o secciones pultruidas donde las fibras han sido aprestadas con poliétercetona amorfa. Los granulados reforzados con fibras largas pueden comprender agrupaciones de fibras aprestadas encapsuladas con un material termoplástico por medio de un revestimiento con cable o un procedimiento de pultrusión. Los granulados LFT, los cuales contienen fibras de la misma longitud que el pelet, por ej., 1 a 25 mm, pueden moldearse por inyección, pero también pueden moldearse por extrusión y compresión con el fin de conservar la longitud de las fibras en el producto acabado.

Los componentes polímero reforzados con fibras aprestadas de acuerdo con la presente invención también pueden fabricarse usando métodos de extrusión continuos en línea conocidos en la técnica. Tales métodos implican la plastificación de un polímero en una primera extrusora de un único husillo desde la cual la producción se alimenta a una segunda extrusora de un único husillo. Las fibras se introducen en la masa fundida de polímero en la segunda extrusora, en forma troceada segmentada o como hebras continuas bajo una tensión predeterminada. El polímero reforzado con fibras se alimenta a un acumulador y a continuación se aplica automáticamente o en una etapa separada a una herramienta de moldeo por compresión donde el polímero reforzado con fibras se conforma como se requiera para una aplicación particular. Alternativamente, el polímero reforzado con fibras puede extruirse continuamente sobre un equipo transportador y seccionarse acto seguido. El equipo transportador suministra el polímero reforzado con fibras seccionado a un montaje de colocación el cual separa el material seccionado del equipo transportador y coloca el material sobre la herramienta de moldeo por compresión.

El procedimiento de mezclado y moldeo de la fibra reforzada aprestada y la resina matriz para formar un material compuesto puede conseguirse por cualquier medio convencionalmente conocido en la técnica. Tales medios de mezclado y moldeo incluyen, pero no se limitan a, extrusión, revestimiento con hilo, moldeo por soplado, moldeo por compresión, moldeo por inyección, moldeo por extrusión-compresión, moldeo por extrusión-inyección-compresión, inyección de fibras largas, y pultrusión.

La orientación de las fibras aprestadas dentro de la matriz polimérica del material compuesto producido de acuerdo con la presente invención puede variarse y controlarse como se desee usando las técnicas conocidas por los expertos en el campo. Por ejemplo, las fibras pueden ser continuas y alineadas, o discontinuas y alineadas, o discontinuas y orientadas aleatoriamente.

La cantidad de fibra incluida en el material compuesto es en general 1% a 90% en peso, basada en el peso total de la formulación de material compuesto.

La poliétercetona amorfa proporciona un revestimiento sobre las fibras reforzadas que mejora la compatibilidad y la adhesión con la matriz de resina, y da lugar a materiales compuestos con propiedades más deseables tales como mayores propiedades mecánicas en el corto y largo plazo.

Los polímeros reforzados preparados de acuerdo con la presente invención pueden utilizarse en cualquiera de las aplicaciones de uso final en las que tales materiales convencionalmente se emplean o se ha propuesto que se empleen. Aplicaciones representativas incluyen materiales compuestos para aplicaciones aeroespaciales/aviación, automóviles y otros vehículos, botes, maquinaria, equipamiento pesado, depósitos de almacenamiento, tuberías, equipamiento para deportes, herramientas, dispositivos biomédicos (que incluyen dispositivos para implantar en el cuerpo humano, tales como implantes ortopédicos que soportan cargas), componentes de construcción, y similares. Los beneficios de la invención descritos en la presente memoria incluyen mayor resistencia a la tracción, mayor resistencia a la compresión, mejor resistencia a la iniciación y propagación de fisuras, mayor resistencia a la fluencia, y mayor resistencia al ataque de varios compuestos químicos y disolventes, en comparación con los polímeros reforzados preparados usando fibras que no están aprestadas con poliétercetona amorfa.

Los materiales compuestos reforzados con fibras de acuerdo con la presente invención pueden usarse, por ejemplo, para preparar paneles laminares que están apilados y ligados unos con otros o pueden usarse como cubiertas en la producción de paneles de emparedado que tienen núcleos espumados o tipo panel.

Ejemplos

Ejemplo 1

Apresto de una fibra a partir de una disolución – Se produce una disolución de una poliétercetona grado amorfo (A-PEKK) tal como OXPEKK SP de Oxford Performance Materials) con una alta relación de isoftalato (T/I = 55-45 a 65-35 pero lo más preferiblemente 60/40) disolviendo XX g de PEKK en 100 g de ácido sulfúrico concentrado. La disolución se coloca en un baño de construcción adecuado para que no reaccione con el ácido mineral fuerte y se pasa un hilo de fibra de vidrio fabricado a partir de un grupo de fibras a través del baño con el fin de producir un revestimiento bastante uniforme de la disolución. La disolución ácida se neutraliza a continuación o simplemente se diluye mediante el paso a

través de un segundo baño que contiene una disolución básica o simplemente agua. Así, el acto de neutralizar o diluir la disolución vuelve al polímero insoluble y deja un revestimiento del polímero sobre la fibra.

Ejemplo 2

5 Apresto de la fibra por revestimiento con polvo y calentamiento- Se produce un polvo fino a partir de un grado amorfo de A-PEKK, como se describe en el ejemplo 1, y se usa para revestir con el polvo una fibra metálica. Pueden emplearse dos métodos generales para el revestimiento con polvo. En el primero se aplica a la fibra una pulverización electrostática del polvo fino justo antes de que la fibra entre en un horno calentado a una temperatura tal que la A-PEKK funda (c.a. 320°C) y forme un revestimiento en general continuo sobre la fibra. Alternativamente, la fibra puede calentarse antes de que entre en un baño fluidizado que contiene el polvo fino de A-PEKK. Más detalles sobre métodos específicos de revestimiento con polvo pueden encontrarse en referencias tales como: Powder Coating. The Complete Finisher's Handbook, 1997, Powder Coating Inst., ISBN: 0964309106 u Organic Coatings: Science and Technology (Society of Plastics Engineers Monographs) (Vol 2), Z.W. Wicks Jr., Frank N. Jorres and S. P. Pappas (Autores). Para la aplicación descrita en la presente memoria no se necesita un revestimiento impermeable de A-PEKK sino más bien sólo necesita aplicarse una capa razonablemente completa de A-PEKK.

15 Ejemplo 3

Apresto de esteras tejidas – Esteras tejidas, o formadas de cualquier otro modo, completas de hebras metálicas o de vidrio pueden tamizarse después de su producción pasando la estera o tela preformada a través de la disolución descrita en el ejemplo 1 o por revestimiento con polvo como se describe en el ejemplo 2.

Ejemplo 4

20 Incorporación de las fibras de A-PEKK aprestadas en una matriz- Las fibras de A-PEKK aprestadas pueden incorporarse en un artículo mediante cualquier manera de procesar polímeros. La fibra troceada se incorpora rutinariamente mezclando la fibra con un polímero usando una extrusora de doble husillo y la incorporación continua de las fibras puede conseguirse por pultrusión, etc. Como el apresto de A-PEKK es compatible con una variedad de otras matrices de polímero resistentes a altas temperaturas y la PEKK tiene muy buenas propiedades de adhesión, el apresto de A-PEKK puede difundirse por la matriz promoviendo la incorporación o dispersión de las fibras dentro del polímero de la matriz y mejorando la adhesión de las fibras a la matriz. Las imágenes de la Figura 1 ilustran la adhesión desarrollada por la PEKK a una fibra de vidrio vs. la desarrollada por otro polímero resistente a las altas temperaturas, en este caso una poliétertercetona PEEK. La imagen ilustra que el fallo en el material compuesto de PEKK es cohesivo ya que el fallo está en la matriz de PEKK. La superficie de fractura en este caso muestra una significativa ductilidad producida como consecuencia de la transferencia de carga efectiva entre la fibra y la matriz de PEKK. En contraste, el fallo en el sistema PEEK es adhesivo ya que las fibras están limpiamente estiradas desde la matriz. La superficie fracturada muestra un proceso de ruptura frágil limpia, que indica que en este caso la interacción de la fibra con la matriz no es tan efectiva. En este sistema no se espera que la transferencia de carga sea eficiente. La energía para romper una pieza por fallo cohesivo depende de la resistencia de la matriz en sí misma y en general se considera como mayor que un fallo adhesivo.

REIVINDICACIONES

1. Una fibra aprestada, que comprende una fibra que tiene un revestimiento de poliétercetonacetona amorfa.
2. La fibra aprestada según la reivindicación 1, donde dicha fibra es un monofilamento.
3. La fibra aprestada según la reivindicación 1, donde dicha fibra es un multifilamento.
- 5 4. La fibra aprestada según la reivindicación 1, donde dicha fibra has un diámetro de 50 micrómetros a 1 mm.
5. La fibra aprestada según la reivindicación 1, donde dicha fibra se selecciona del grupo que consiste en fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras minerales, fibras metálicas y fibras poliméricas.
6. La fibra aprestada según la reivindicación 1, donde dicho revestimiento tiene un espesor de 1 a 50 micrómetros.
- 10 7. La fibra aprestada según la reivindicación 1, donde la poliétercetonacetona amorfa tiene una relación T:I de 55:45 a 65:35 donde T e I pueden definirse como sigue:

$$\text{-A-C(=O)-B-C(=O)-} \quad \text{I}$$

$$\text{-A-C(=O)-D-C(=O)-} \quad \text{II}$$

En las que A es un grupo p,p' -Ph-O-Ph-, Ph es un radical fenileno, B es p-fenileno, y D es m-fenileno.
- 15 8. La fibra aprestada según la reivindicación 1, donde la poliétercetonacetona amorfa comprende unidades que se repiten representadas por las Fórmulas I y II:

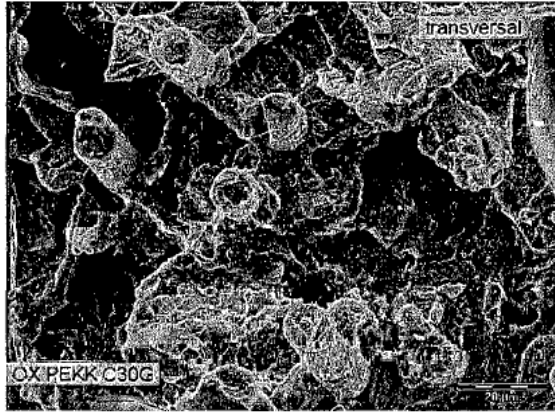
$$\text{-A-C(=O)-B-C(=O)-} \quad \text{I}$$

$$\text{-A-C(=O)-D-C(=O)-} \quad \text{II}$$

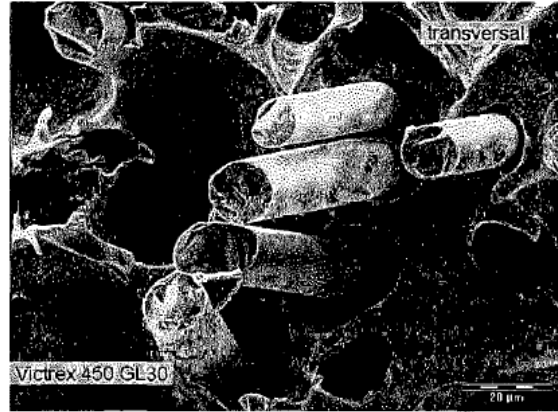
En las que A es un grupo p,p' -Ph-O-Ph-, Ph es un radical fenileno, B es p-fenileno, y D es m-fenileno.
- 20 9. Un polímero reforzado, que comprende una matriz de polímero y fibras aprestadas que comprenden fibras que tienen un revestimiento de poliétercetonacetona amorfa.
10. El polímero reforzado según la reivindicación 9, donde dicha matriz de polímero está compuesta de un material termoplástico cristalino y/o resistente a las altas temperaturas.
- 25 11. El polímero reforzado según la reivindicación 9, donde dicha matriz de polímero está compuesta de una poli(arilétercetona) cristalina.
12. Un método para fabricar una fibra aprestada, comprendiendo dicho método revestir una fibra con una poliétercetonacetona amorfa.
13. El método según la reivindicación 12, donde se aplica una composición de apresto compuesta de una poliétercetonacetona amorfa y un disolvente a la superficie de la fibra y el disolvente se separa por secado.
- 30 14. El método según la reivindicación 12, donde se aplica una composición de apresto compuesta de una poliétercetonacetona amorfa y un ácido a la superficie de la fibra y el ácido se separa por dilución extractiva y/o se neutraliza.
15. Un método para fabricar un polímero reforzado, comprendiendo dicho método combinar un polímero con fibras aprestadas que comprende fibras revestidas con una poliétercetonacetona amorfa.

FIGURA 1

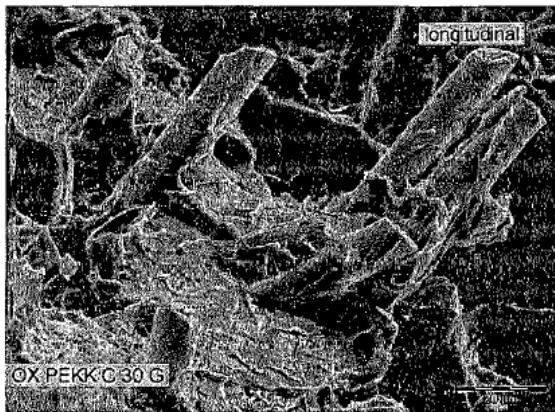
Crio fractura de PEEK con carga de vidrio (izquierda) y muestras compuestas de PEEK (derecha)



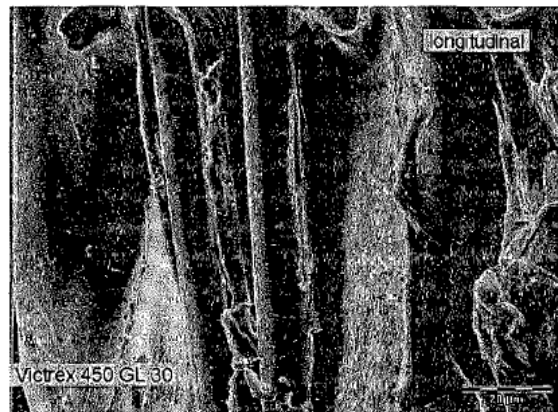
X 1000



X 1000



X 1000



X 1000