

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 371**

51 Int. Cl.:

B29K 61/00 (2006.01)

B29K 261/00 (2006.01)

B29K 461/00 (2006.01)

B29C 64/153 (2007.01)

B29K 661/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2013 PCT/FR2013/051735**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2014 WO14013202**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2013 E 13756567 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2875062**

54 Título: **Procedimiento de síntesis de poli-aril-éter-cetonas**

30 Prioridad:
20.07.2012 FR 1257068

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.08.2018

73 Titular/es:
**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:
**LE, GUILLAUME;
JOUANNEAU, JULIEN y
AMSTUTZ, JÉROME**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 679 371 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

Procedimiento de síntesis de poli-aril-éter-cetonas

La invención se refiere a un procedimiento de síntesis de poli-aril-éter-cetonas que presenta niveles bajos de residuos, ya sean monómeros residuales o disolventes del procedimiento de síntesis.

5 Las poli-aril-éter-cetonas son polímeros de alto rendimiento bien conocidos. Se usan para aplicaciones con restricciones en temperatura o con tensiones mecánicas, incluso químicas. Estos polímeros se encuentran en campos tan variados como la aeronáutica, perforaciones mar adentro, implantes médicos. Se pueden aplicar en todas las tecnologías de procesamiento de termoplásticos, tales como moldeo, compresión, extrusión, hilado, espolvoreo o prototipado láser. En este último caso, es necesario disponer de polvo de diámetros y morfologías controlados, así como contenidos bajos de productos residuales, ya sean monómeros o disolventes, esto con el fin de minimizar su deposición sobre los diferentes elementos ópticos del aparato de prototipado. Además, se busca una buena estabilidad térmica para permitir la posibilidad de reciclado de los polvos en este procedimiento de prototipado.

10 Se usan dos rutas sintéticas para preparar las poli-aril-éter-cetonas. Por un lado, un procedimiento llamado de sustitución nucleófila, para el que acceso a los monómeros es difícil porque es necesario preparar monómeros fluorados o clorados especiales. Las condiciones de síntesis del procedimiento de sustitución nucleófila también son difíciles (350 - 400°C en difenilsulfona, los tratamientos posteriores a la reacción son restrictivos (eliminación de sales y disolventes difíciles).

15 Por otro lado, el llamado procedimiento de sustitución electrófila, que se puede llevar a cabo a alta temperatura así como a temperatura ambiente. La ventaja de este segundo procedimiento es la posibilidad de polimerizar a temperatura moderada (de -20°C a 120°C) lo que limita las reacciones secundarias. Además, los monómeros como los disolventes son más accesibles industrialmente.

Este último procedimiento está ampliamente descrito en la bibliografía, como por ejemplo en los documentos US4841013, US4816556, US4912181, US4698393, WO9500446, US4716211, WO2011004164 o WO2011004164.

20 La reacción es una sustitución electrófila entre uno o varios cloruros de ácidos aromáticos y uno o varios éteres aromáticos, en presencia de un ácido de Lewis. Se lleva a cabo en un disolvente, a veces en presencia de un dispersante (documentos US4698393, WO9500446) y por lo general se hace en dos etapas con una primera etapa a temperatura ambiente, incluso por debajo de 0°C, y después la reacción se completa a una temperatura comprendida entre 0°C y 120°C dependiendo del disolvente. También se puede trabajar a temperatura más alta, pero esta ruta genera más reacciones secundarias. La mezcla de reacción después se trata con un compuesto prótico que permite extraer todo o parte del ácido de Lewis. La elección del compuesto prótico es función del disolvente usado. En los documentos US4841013 y WO2011004164, US4716211, US4912181 o WO2011004164 el disolvente usado es diclorometano y el compuesto prótico es agua. En los documentos US4716556, WO9500446, el disolvente es orto-diclorobenceno y el compuesto prótico es metanol.

25 Se trata, de hecho, de tener una solubilidad suficiente del compuesto prótico en el disolvente con el fin de que pueda bien reaccionar con el $AlCl_3$ y/o desacomplejarlo del polímero, por ejemplo, el agua tiene una solubilidad en diclorometano de 0,2% en peso a 20°C.

30 Los autores de la invención ahora han descubierto que no solo se puede usar un compuesto prótico que es muy poco soluble en el disolvente, sino que esta elección permite obtener un polímero más estable cuando el compuesto prótico es agua. En la presente invención, el disolvente usado es aprótico, preferiblemente orto-diclorobenceno, pero también se puede usar difluorobenceno, triclorobenceno o su mezcla y el compuesto prótico es agua o agua ácida que solo se solubiliza en niveles muy bajos, típicamente 0,015% en el orto-diclorobenceno. La ventaja de evitar el uso de un alcohol es que permite evitar reacciones del alcohol en las cadenas de la poli-aril-éter-cetona y, por lo tanto, una mejor estabilidad. Si, en el caso del diclorometano se usa el agua como compuesto prótico, su acción es incompleta ya que el polímero se obtiene en forma de gel masivo y no permite que sea tratado de forma correcta por el agua en tiempos industrialmente razonables sin tratamiento mecánico difícil de aplicar, o deben usarse determinados aditivos para permitir una dispersión de la PEKK en el solvente y así asegurar una acción suficientemente eficaz del agua al final de la polimerización. Además, la relación de sólido (masa del polímero/masa de disolvente) típicamente usada en la invención se puede llevar a valores que van hasta 10%, lo cual no es posible con el diclorometano sin enfrentarse con un gel masivo sin usar dispersante. Otra ventaja consiste en el uso de agua para llevar a cabo un arrastre azeotrópico del disolvente. Una etapa de acabado por un secado a vacío preferiblemente a 30 mbar a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea del polímero (Tg), preferiblemente al menos 10°C superior (Tg + 10°C), y más en particular Tg + 30°C, Tg medida por DSC, asegura una eliminación de los residuos, en particular de disolvente. Las poli-aril-éter cetonas preparadas según la presente invención presentan niveles muy bajos de residuos y de acidez residual, y de este modo se pueden usar ventajosamente en procedimientos de sinterizado por láser, minimizando el ensuciamiento de los sistemas ópticos y con una buena reciclabilidad.

Si bien en el documento US4698393 se usa una combinación de orto-diclorobenceno como disolvente y agua ácida como un compuesto prótico, esta etapa de tratamiento es solo parcial ya que va seguida de un segundo tratamiento con metanol, lo que conduce posteriormente a reacciones secundarias. Además, se usa un dispersante durante la síntesis que no es el caso en la presente invención.

5 Resumen de la invención:

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de poli-aril-éter-cetonas, que consiste en las siguientes etapas:

- 10 - Poner en contacto uno o varios cloruros de ácidos aromáticos y uno o varios éteres aromáticos en presencia de un ácido de Lewis en un disolvente que solubiliza el agua solo en un contenido inferior a 0,05% a 25°C, a una temperatura comprendida entre -5 y +25°C, con agitación.
- Finalizar la polimerización a una temperatura comprendida entre 50 y 120°C.
- Separar una parte del disolvente.
- Poner en contacto la mezcla de reacción con agua con agitación en presencia opcional de ácido.
- Separar la poli-aril-éter-cetona y los efluentes líquidos.
- 15 - Lavar la poli-aril-éter-cetona con ayuda de agua en presencia o no de ácido y separar los líquidos acuosos.
- Destilación azeotrópica del polímero que contiene residuos de disolvente y separación de los líquidos acuosos.
- 20 - Lavar y neutralizar la acidez de los efluentes y de las partículas de PEKK y separación de los líquidos acuosos.
- Secar la poli-aril-éter-cetona a una temperatura superior a $T_g + 20^\circ\text{C}$.

Descripción detallada:

El procedimiento de la invención es aplicable a cualquier combinación de di-cloruros de ácidos aromáticos y monocloruros de ácidos y éteres aromáticos y/o bifenilos aromáticos.

- 25 Preferiblemente, los cloruros de ácidos se seleccionarán entre cloruro de tereftaloilo (TCI) y cloruro de disoftaloilo (ICI) o su mezcla, en proporciones tales que en la estructura de PAEK final haya una relación de motivo de para-dicetofenilo/meta-dicetofenilo de 100 a 50% y preferiblemente de 85 a 55% y más en particular de 82 a 60%.

Los monocloruros de ácidos se seleccionarán entre cloruro de benzoilo y cloruro de bencenosulfonilo.

Preferiblemente, se seleccionarán los siguientes éteres aromáticos o bifenilos aromáticos:

- 30 El 1,4-(fenoxibenzoil)benceno (EKKE), éter de difenilo, bifenilo, 4-fenoxibenzofenona, 4-clorobifenilo, 4-(4-fenoxifenoxi)benzofenona, y el bifenilo éter de 4-bencenosulfonilfenilo y fenilo.

Las poli-aril-éter-cetonas, llamadas también PAEK (por sus siglas en inglés *PolyArylEtherKetone*) preparadas según la invención, responden a la siguiente fórmula:



- 35 en donde:

Ar y Ar₁ indican cada uno un radical aromático divalente;

Ar y Ar₁ se pueden seleccionar, preferiblemente, entre el 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, 1,4-naftileno, 1,5-naftileno y 2,6-naftileno;

- 40 X indica un grupo atractor de electrones; se puede seleccionar, preferiblemente, del grupo carbonilo y el grupo sulfonilo,

Y indica un grupo seleccionado de un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo alquileo, tal como -CH₂- e isopropilideno.

- 45 En estas motivos, al menos 50%, preferiblemente al menos 70% y más en particular, al menos 80% de los grupos X son un grupo carbonilo, y al menos 50%, preferiblemente al menos 70% y más en particular, al menos 80% de los grupos Y representan un átomo de oxígeno.

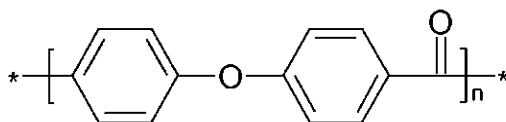
Según una realización preferida, 100% de los grupos X indican un grupo carbonilo y 100% de los grupos Y representan un átomo de oxígeno.

Más preferiblemente, la poli-arilén-éter-cetona (PAEK) se puede seleccionar entre:

- una poli-éter-éter-cetona también llamada PEEK que comprende motivos de fórmula I:

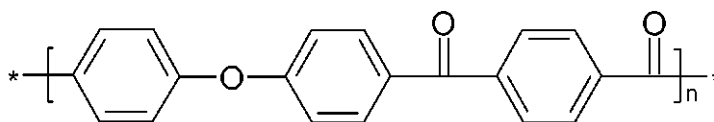
5 Fórmula I

- una poli-éter-cetona también llamada PEK, que comprende motivos de fórmula II:

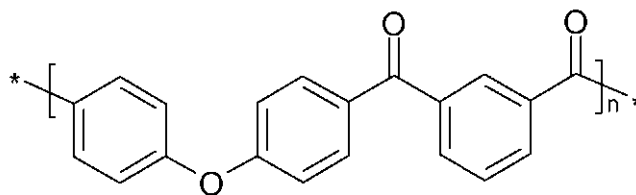


Fórmula II

10 - una poli-éter-cetona-cetona también llamada PEKK, que comprende motivos de fórmulas IIIA, fórmula IIIB y su mezcla:

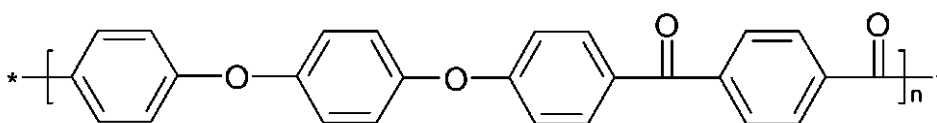


Fórmula IIIA



Fórmula IIIB

15 - una poli-éter-éter-cetona-cetona también llamada PEEKK, que comprende motivos de fórmulas IV:



Fórmula IV

pero también son posibles otras disposiciones del grupo carbonilo y del átomo de oxígeno.

20 Durante la síntesis de estas poli-aril-éter-cetonas, se usarán los siguientes ácidos de Lewis: tricloruro de aluminio anhidro, tribromuro de aluminio anhidro, pentacloruro o pentafluoruro de antimonio, tricloruro de indio, tricloruro de galio, tricloruro de boro, trifluoruro de boro, cloruro de zinc, cloruro de hierro o estaño, tetracloruro de titanio y pentacloruro de molibdeno. Preferiblemente consiste en tricloruro de aluminio, y más en particular tricloruro de aluminio anhidro anhidro.

25 Los disolventes usados serán disolventes de los monómeros y no disolventes del polímero y solubilizantes del agua en un contenido <0,2%, preferiblemente <0,05%. Preferiblemente consiste en el orto-diclorobenceno.

El procedimiento de síntesis se puede llevar a cabo en un reactor o una sucesión de varios reactores.

30 Preferiblemente, el procedimiento de síntesis se lleva a cabo en tres reactores colocados vertical u horizontalmente. El primer reactor se mantiene a una temperatura comprendida entre -20°C y +40°C, preferiblemente entre -5 y +20°C, y todavía preferiblemente entre -5 y +5°C. Contiene todo o parte de la mezcla de monómeros, típicamente entre 10 y 100% de la carga total de monómeros, preferiblemente entre 80 y 100% en el disolvente y entre 0 y

ES 2 679 371 T3

100%, y preferiblemente entre 80 y 100% en peso de la carga de ácido de Lewis, encontrándose los complementos de la carga de monómeros de ácido de Lewis en el reactor 2.

El reactor 2 se mantiene a una temperatura comprendida entre 50 y 120°C, preferiblemente entre 50 y 90°C.

Los tiempos de permanencia están adaptados de modo que la conversión se maximiza a la salida del reactor 2.

- 5 El tercer reactor contiene agua, de 10 a 50% en peso de la masa de reacción, con adición de 0 a 4% de ácido clorhídrico puro. Se vierte la mezcla de reacción en el mismo con agitación entre 15 y 90°C, preferiblemente entre 15 y 30°C, y esta agitación se mantiene al menos durante una hora. Según una variante, también se puede añadir la fase acuosa al reactor 3 después de haber introducido la fase de reacción en el mismo.

- 10 La mezcla de reacción resultante del reactor 3 se separa de la mayoría de los líquidos mediante un separador adecuado.

Los líquidos se someten a un tratamiento adecuado tal como una decantación que permite recuperar el disolvente después de la destilación y una eliminación suave de los efluentes acuosos en dispositivos de recuperación o eliminación industrialmente convenientes.

- 15 La parte que queda procedente de la etapa de separación descrita anteriormente (polímero y disolvente) se somete a una destilación azeotrópica, lo que permite una buena eliminación del disolvente del polímero y su recuperación.

La masa de polímero en suspensión acuosa se somete después a varias etapas complementarias de lavado/neutralización con agua o agua ácida, seguido de una etapa de tratamiento con una base tal como hidróxido de sodio o amoníaco 0,5 N, y después separación.

Finalmente, se lleva a cabo una etapa de secado del polímero a una temperatura $> T_g + 20^\circ\text{C}$ a 30 mbar.

- 20 El producto obtenido tiene un nivel de residuos en disolvente inferior a 100 ppm y un éter aromático residual inferior a 1% (se entiende por éter aromático residual los compuestos con una masa molar $< 500 \text{ g/mol}$ $EKKE = 470 \text{ g/mol}$).

- 25 Tiene una estabilidad térmica muy buena evaluada por la viscosidad inherente casi constante en solución medida en ácido sulfúrico al 96% según la norma ISO 307 después de un tratamiento a 280°C durante 24 h bajo nitrógeno, típicamente menos de 2% de variación de la viscosidad entre el polvo de partida y el producto después de 24 horas de tratamiento.

El producto se obtiene en forma de partículas gruesas, a las que se puede añadir un agente que facilite la fluidez tal como sílice en contenido bajo, típicamente $< 0,1\%$ en peso.

- 30 Se puede usar en un método de moldeo de un objeto mediante una radiación electromagnética (en particular láser, que consiste en irradiar capa por capa el polvo, según un modelo determinado, con el fin de fundir localmente la poli-*aril-éter-cetona* y obtener dicho objeto.

Ejemplo 1:

El contenido de disolventes orgánicos residuales se evalúa por cromatografía en fase gaseosa según el siguiente protocolo:

- 35 Protocolo de preparación de muestras

Extracción en diclorometano por ultrasonidos durante 20 min:

- Pe = 20 mg - 50 mg de muestra
- 0,9 ml de diclorometano
- 0,1 ml de referencia interna (pentadecano) en disolución en el diclorometano.

- 40 Condiciones de funcionamiento de GC: VARIAN 3800 con muestreador CP8400

- Columna: BPX35 L = 32 m; DI = 0,25 mm; Película = 1 μm
- Caudal (modo constante) = 1,3 ml/min
- Temperatura del detector FID: 300°C
- Temperatura del inyector 1177: 250°C

- 45 - Relación de división = 25

- Programación de la temperatura del horno: 40°C (2 min) - > 280°C (2 min) a 8°C/min
- Modo de inyección: muestreador automático
- Volumen de inyección = 1 µl
- Gas portador: helio

5 Ejemplo 2:

Protocolo de medición de éteres aromáticos residuales:

Las muestras se disuelven en una mezcla BTF/HFIP en presencia de una referencia interna.

Todos los análisis se realizaron en un GC VARIAN® 3800 equipado con un inyector en columna 1041 y un detector FID.

- 10
- Columna: MXT 500 Sim Dist 6 m/320 µm/ef = 0,15 µm
 - Temperatura Det. (FID) = 400°C
 - Temperatura del inyector 1041 = regulada a $T \leq 40^\circ\text{C}$
 - Caudal de la columna (flujo constante) = 3 ml/min
 - Programa del horno = 40°C (2 min) → 150°C a 8°C/min

- 15
- 150°C
(0 min) → 330°C (0 min) a 15°C/min
330°C
(0 min) → 360°C (5 min) a 25°C/min

- Gas portador = helio
- 20
- Modo de inyección: en la columna con el punto de inyección situado en la parte regulada por el horno.
 - Volumen inyectado = 0,5 µl

Ejemplo 3:

Ejemplo comparativo - tratamiento con MeOH

- 25
- En un reactor de 2 litros provisto de agitación con barrido de nitrógeno seco, se añade el orto-diclorobenceno (1600 g) y EKKE (65 g). Después se añaden los cloruros de ácidos: cloruro de tereftaloilo (5,4 g), el cloruro, de isoftaloilo (22,2 g) y cloruro de benzoilo (0,38 g). El reactor después se enfría a -5°C. Después se añade el AlCl₃ (115 g) mientras se mantiene la temperatura en el reactor inferior a 5°C. Después de un tiempo de homogeneización (aproximadamente 10 minutos), la temperatura del reactor se eleva a 5°C por minuto hasta 90°C. La polimerización comienza durante este aumento de temperatura. El reactor se mantiene durante 30 minutos a 90°C antes de enfriar a 30°C. Después se añaden 400 g de metanol lentamente con el fin no exceder una temperatura de 60°C en el reactor. El reactor se mantiene con agitación durante 2 horas antes de enfriar a 30°C.

- 35
- El medio de reacción a continuación se retira del reactor y se lleva a cabo una primera filtración por filtro sinterizado donde una parte del disolvente se elimina así de la PEKK. La PEKK húmeda se aclara entonces sobre el filtro sinterizado con 300 g de MeOH, después se añade a un vaso de precipitados con 700 g de MeOH y se agita durante 2 horas. Se lleva a cabo una nueva filtración por filtro sinterizado y la PEKK se aclara de nuevo con 300 g de MeOH. La PEKK húmeda después se añade a un vaso de precipitados con 750 g de una solución acuosa de HCl al 3,3% en masa y se agita durante 2 horas. Se lleva a cabo una nueva filtración por filtro sinterizado y después se aclara la PEKK con 450 g de agua. Después se añade a un vaso de precipitados con 400 g de una solución sódica 0,5 N y se agita durante 2 horas. El producto después de filtración se lava a continuación varias veces con agua desmineralizada con el fin de eliminar la sosa en exceso.

- 40
- El producto después se pone a secar a 180°C durante 12 horas en un horno con vacío.

Se obtiene una PEKK con una viscosidad en solución en ácido sulfúrico de 0,87 dl/g.

- 45
- Después de una trituration adecuada, el polvo obtenido se pone en un tubo con barrido de nitrógeno calentado a 280°C durante 24 horas. Después se analiza de nuevo en el polvo la viscosidad en solución y se encuentra una viscosidad de 0,90 dl/g.

Ejemplo 4 (comparativo):

Ejemplo comparativo - tratamiento con agua, lavado con metanol

5 En un reactor de 2 litros provisto de agitación con barrido de nitrógeno seco, se añade orto-diclorobenceno (1600 g) y EKKE (65 g). Después se añaden los cloruros de ácidos: cloruro de tereftaloilo (5,4 g), cloruro de isoftaloilo (22,2 g) y cloruro de benzoilo (0,38 g). Después el reactor se enfría a -5°C. Después se añade el AlCl₃ (115 g) mientras se mantiene la temperatura en el reactor inferior a 5°C. Después de un tiempo de homogeneización (aproximadamente 10 minutos), la temperatura del reactor se eleva a 5°C por minuto hasta 90°C. La polimerización comienza durante este aumento de temperatura. El reactor se mantiene durante 30 minutos a 90°C antes de enfriarlo a 30°C. A continuación se añaden 400 g de agua ácida (HCl al 3%) lentamente con el fin de no exceder una temperatura de 60°C en el reactor. El reactor se mantiene con agitación durante 2 horas antes de enfriarlo a 30°C. Las etapas de filtración, lavado y secado son similares a las del ejemplo 3.

Se obtiene una PEKK con una viscosidad en solución en ácido sulfúrico de 0,84 dl/g.

15 Después de una trituración adecuada, el polvo obtenido se pone en un tubo con barrido de nitrógeno calentado a 280°C durante 24 horas. Después se analiza de nuevo en el polvo la viscosidad en solución y se encuentra una viscosidad de 0,89 dl/g.

Ejemplo 5 (invención):

Ejemplo comparativo - tratamiento con agua, destilación azeotrópica y lavado con agua

Las etapas de síntesis de este ejemplo son similares a las del Ejemplo 5.

20 El medio de reacción después se retira del reactor y se lleva a cabo una primera filtración por filtro sinterizado. La PEKK húmeda después se pone en un vaso de precipitados con 700 g de una solución acuosa de HCl al 3% y se agita durante 2 horas. Se lleva a cabo una nueva filtración. La PEKK húmeda se pone entonces en un reactor de 2 litros provisto de un Dean-Stark y que contiene 800 g de agua. Se eliminan aproximadamente 600 g de una mezcla de agua y disolvente por destilación azeotrópica a 98°C, y el resto se filtra por filtro sinterizado. La PEKK húmeda así recuperada después se pone en un vaso de precipitados con 700 g de una solución acuosa de HCl al 3% y se agita durante 2 horas. Se realiza una nueva filtración, y la operación de lavado y después filtración se realiza una segunda vez, después se aclara la PEKK húmeda sobre el filtro con 450 g de agua. Después se añade a un vaso de precipitados con 400 g de solución sódica 0,5 N y se agita durante 2 horas. El producto después de filtración se lava entonces varias veces con agua desmineralizada con el fin de eliminar el exceso de hidróxido de sodio. El producto después se seca a 180°C durante 12 horas en un horno con vacío.

30 Se obtiene una PEKK con una viscosidad en solución en ácido sulfúrico de 0,97 dl/g.

Después de una trituración adecuada, el polvo obtenido se pone en un tubo con barrido de nitrógeno calentado a 280°C durante 24 horas. Se analiza de nuevo en el polvo la viscosidad en solución y se encuentra una viscosidad de 0,96 dl/g.

		Viscosidad inherente en t0	Viscosidad inherente después de 24 h a 280°C	Evolución de la viscosidad inherente
Ejemplo 3	tratamiento y lavado con metanol	0,87	0,90	+3,4%
Ejemplo 4	tratamiento con agua y lavado con metanol	0,84	0,89	+5,9%
Ejemplo 5 (invención)	tratamiento con agua y destilación azeotrópica y lavado con agua	0,97	0,96	-1%

Ejemplo 6

Producto A, OxPEKK SP: procedimiento de fabricación que implica metanol, caracterizado por un contenido en el residuo de metanol medido de 0,1% por RMN, contenido en orto-diclorobenceno residual medido de 0,7% (por GC), y contenido en EKKE residual medido por GC de 1,13%.

40 Producto B: procedimiento de fabricación del ejemplo 5. No se detecta metanol, contenido en orto-diclorobenceno residual <100 ppm y contenido en EKKE residual medido por GC de 0,28%.

En un vaso de vidrio cilíndrico (diámetro = 5 cm y altura = 7 cm), se añaden 10 g de polvo de PEKK. Sobre este vaso de vidrio se pone una placa de vidrio (longitud = 10 cm, anchura = 7 cm y espesor = 0,4 cm). El vaso se introduce después en un horno eléctrico cilíndrico y el polvo se lleva a 285°C durante 8 horas. Durante este calentamiento, los

compuestos volátiles subliman y/o condensan sobre la placa de vidrio enfriada por la parte de arriba por el aire ambiente.

En la foto 1 se constata que en el caso de OxPEKK SP, hay muchos más depósitos que en el caso de la PEKK del ejemplo 5.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de poli-aril-éter-cetonas que consiste en las siguientes etapas:
 - 5 - poner en contacto uno o varios cloruros de ácidos aromáticos y uno o varios éteres aromáticos en presencia de un ácido de Lewis en un disolvente que solubiliza el agua solo en un contenido inferior a 0,05% a 25°C, a una temperatura comprendida entre -5 y +25°C, con agitación;
 - finalizar la polimerización a una temperatura comprendida entre 50 y 120°C;
 - separar una parte del disolvente;
 - poner en contacto la mezcla de reacción con agua con agitación en presencia opcional de ácido;
 - separar la poli-aril-éter-cetona y los efluentes líquidos;
 - 10 - lavar la poli-aril-éter-cetona mediante agua en presencia o no de ácido y separación de los líquidos acuosos;
 - destilación azeotrópica del polímero que contiene residuos de disolvente y separación de los líquidos acuosos;
 - lavar y neutralizar la acidez de los efluentes y de las partículas de PAEK y separación de los líquidos acuosos; y
 - 15 - secar la poli-aril-éter-cetona a una temperatura superior a $T_g + 20^\circ\text{C}$.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde las poli-aril-éter-cetonas son poli-éter-éter-cetonas.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en donde el éter aromático es el (1,4-fenoxibenzoil)benceno.
4. Procedimiento según la reivindicación 2, en donde los cloruros de ácidos se seleccionan entre cloruro de tereftaloilo y cloruro de isofataloilo o su mezcla.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el disolvente es el orto-diclorobenceno.

