

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 799 730**

51 Int. Cl.:

C08G 65/40 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

C08G 75/23 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2015 PCT/US2015/031876**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015 WO15179587**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2015 E 15728971 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3145980**

54 Título: **Polímero en partículas de poliariétercetona funcionalizada con amina y copolímeros del mismo**

30 Prioridad:

22.05.2014 US 201462001709 P

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

21.12.2020

73 Titular/es:

**CYTEC INDUSTRIES INC. (50.0%)
504 Carnegie Center
Princeton, NJ 08540, US y
KETONEX LIMITED (50.0%)**

72 Inventor/es:

**PRATTE, JAMES, FRANCIS;
MASKELL, ROBIN, K.;
TOWLE, IAN DAVID, HENDERSON y
SMITH, KAYLIE, JANE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 799 730 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

Polímero en partículas de poliarilétercetona funcionalizada con amina y copolímeros del mismo

La presente divulgación se refiere a la utilización de poliarilétercetonas (PAEKs o PEKs) funcionalizadas (por ejemplo, funcionalizadas con amina). En particular, utiliza métodos para la preparación de PAEKs reactivas, por ejemplo, usando un proceso electrófilo en el que el grupo terminal reactivo se protege durante la reacción y posteriormente se desprotege durante el procesamiento final.

La terminología común implica nombrar dichos polímeros como referencia a la estructura de la unidad repetida (como es norma en la química de polímeros), siendo las familias nombradas según la secuencia de enlaces éter (simbolizados por "E") y cetona (simbolizados por "K") en las unidades repetidas. Por ejemplo, los polímeros que consisten esencialmente en la unidad repetida: $-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-$ se denominarían "PEKK".

Las poliarilétercetonas (o "PEKs") tienen una variedad de propiedades útiles, tales como excelente aislamiento eléctrico y propiedades mecánicas a alta temperatura, alta resistencia, tenacidad y resistencia al calor y productos químicos. Dichos polímeros pueden ser amorfos o semicristalinos. Ambos tipos presentan normalmente altas temperaturas de transición vítrea (T_g), mientras que las formas semicristalinas también presentan altas temperaturas de fusión (T_m). Entre estos polímeros, las familias de PEK, PEKK, PEEK, PEEKK y PEKEKK son de particular interés para su uso en la preparación de implantes biomédicos y materiales de implante debido a sus excelentes propiedades mecánicas, inactividad química y resistencia a la fisuración por tensiones internas. Los mismos materiales también son útiles en aplicaciones aeroespaciales y muchas otras aplicaciones industriales de amplio espectro que incluyen la preparación de materiales compuestos termoplásticos.

La producción de PEEK terminada en amino se describe en Corfield et al. ("Synthesis and Colorimetric curing study of Amino-terminated PEEK oligomers" J. Polymer Sci. (1992) 30:845-849). Este polímero se produce por un proceso nucleófilo en el que se usa un grupo terminal de *meta*-aminofenol para terminar la cadenas de polímero lineal. El fin de producir este polímero era estudiar el comportamiento del sistema al curado. Específicamente, se encontró que la reticulación térmica produjo un sólido altamente reticulado y amorfo. Ni existe sugerencia en Corfield de que hubiera algún beneficio particular de usar PEEK terminada en amino ni que el proceso pudiera ser extrapolado a otras PAEKs.

En el documento de patente WO 2011/004164 (Ketonex) se describe un proceso mejorado para la producción de PEKK. Este proceso es electrófilo (es decir, un proceso de Friedel-Crafts) y usa un ácido de Lewis y un agente de control tal como ácido benzoico. Este proceso de dispersión puede dar partículas de un producto de PEKK que tiene una forma uniforme y una distribución de tamaño controlable. El documento de patente WO '164 no dice nada en cuanto al uso de agentes de terminación distintos de los que tienen grupos terminales fenilo o clorofenilo y no proporciona enseñanza hacia incorporar grupos terminales funcionalizados en PEKK.

Como se observa anteriormente, las PAEKs tienen una amplia variedad de usos debido a sus excelentes propiedades mecánicas, inactividad química y resistencia a la fisuración por tensiones internas. Sin embargo, algunas aplicaciones de los polímeros se beneficiarían de funcionalidad adicional. Así, existe una necesidad de PAEKs funcionalizadas y métodos para su preparación.

Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que se pueden producir PAEKs funcionalizadas con amina (por ejemplo, terminadas en amina) usando un proceso en el que el grupo terminal reactivo amina se protege durante la reacción y posteriormente se desprotege durante el procesamiento final. Así, la invención permite convenientemente la adición de grupos amina cuando se realiza la reacción de polimerización, es decir, no se requieren etapas adicionales para lograr la funcionalización de aminas. El uso de grupos protectores es común en la química orgánica farmacéutica, pero, en general, se evita en la química de polímeros y otras aplicaciones industriales debido al coste adicional y a la complejidad que puede añadir a un proceso.

Así, definitivamente, la presente divulgación proporciona polímeros de poliarilétercetona funcionalizada con amina (por ejemplo, terminada en amina), o copolímeros de imida o sulfona de los mismos y análogos protegidos con amina de los mismos en forma de partícula, es decir, partículas de un polímero de poliarilétercetona funcionalizada con amina (por ejemplo, terminada en amina), o copolímeros de imida o sulfona de los mismos y análogos protegidos con amina de los mismos, como se describe en las presentes reivindicaciones.

Preferentemente, los polímeros en partículas de la presente divulgación son partículas de un polímero de poliarilétercetona funcionalizada con amina o copolímero del mismo, teniendo dicho polímero o copolímero una viscosidad inherente (VI) de al menos 0,28 dL/g, particularmente en el intervalo de 0,4 - 1,7 dL/g, y en algunas realizaciones, la VI está en el intervalo de 0,6 - 1,5 dL/g, en donde dicho polímero de poliarilétercetona funcionalizada con amina o copolímero del mismo se selecciona del grupo que consiste en: polímero de poliarilétercetona con amina terminal o grupo(s) funcional(es) de amina protegida; copolímero de poliarilétercetona-imida con amina terminal o grupo(s) terminal(es) de amina protegida; y copolímero de poliarilétercetona-sulfona con amina terminal o grupo(s) terminal(es) de amina protegida. Las partículas pueden ser de forma sustancialmente esférica o en forma de varilla.

En algunas realizaciones, las partículas son de forma sustancialmente esférica con una relación de aspecto (R) de aproximadamente 1 a 1,5 o en forma de varilla con un relación de aspecto 1,5 a 10 (donde $R = a/b$, "a" es la dimensión más grande y "b" es la dimensión más pequeña).

5 Visto desde un aspecto adicional, los polímeros en partículas de la presente divulgación son partículas de un polímero de poliarilétercetona funcionalizada con amina o copolímero del mismo, teniendo dicho polímero o copolímero un peso molecular medio ponderal (Mw) de al menos 8.000, preferentemente superior a 10.000, una viscosidad inherente de al menos 0,28 dL/g y una temperatura de transición vítrea de al menos 140 °C como se mide por calorimetría diferencial de barrido,

10 en donde dicho polímero de poliarilétercetona funcionalizada con amina o copolímero del mismo se selecciona del grupo que consiste en: polímero de poliarilétercetona con amina terminal o grupo(s) terminal(es) de amina protegida; copolímero de poliarilétercetona-imida con amina terminal o grupo(s) terminal(es) de amina protegida; y copolímero de poliarilétercetona-sulfona con amina terminal o grupo(s) terminal(es) de amina protegida, y

15 en donde dichas partículas son de forma sustancialmente esférica con una relación de aspecto (R) de aproximadamente 1 a 1,5 o en forma de varilla con una relación de aspecto 1,5 a 10 (donde $R = a/b$, "a" es la dimensión más grande y "b" es la dimensión más pequeña).

El término "funcionalizado" pretende englobar polímeros con uno o más grupos funcionales amina como grupos terminales. También engloba polímeros en los que los grupos amina son sustituyentes en la cadena de polímero, es decir, laterales al esqueleto. Preferentemente, los polímeros están funcionalizados en los grupos terminales.

20 Los polímeros de la presente divulgación se pueden producir usando un proceso en el que el grupo terminal (nucleófilo) reactivo se protege durante la reacción y posteriormente se desprotege durante el procesamiento final.

La presente divulgación proporciona, por tanto, un método de preparación de un polímero de poliarilétercetona funcionalizada con amina (por ejemplo, terminada en amina), o copolímero de imida o sulfona del mismo,

25 comprendiendo dicho método la etapa de polimerizar un sistema de monómeros en un medio de reacción que comprende un agente de terminación que comprende $-NR_2$, $-NRH$ o un grupo amino protegido. Como esto permite convenientemente la adición de grupos amina cuando se realiza la reacción de polimerización, el método es preferentemente una reacción de una sola etapa, es decir, no se requieren etapas adicionales antes o después de la polimerización para lograr la funcionalización de aminas.

30 Preferentemente, el proceso implica el uso de un ácido de Lewis. Por tanto, visto desde un aspecto adicional, la presente divulgación proporciona un método de preparación de un polímero de poliarilétercetona funcionalizada con amina (por ejemplo, terminada en amina), o copolímero de imida o sulfona del mismo,

comprendiendo dicho método la etapa de polimerizar un sistema de monómeros en un medio de reacción que comprende:

(a) un ácido de Lewis; y

(b) un agente de terminación que comprende $-NR_2$, $-NRH$ o un grupo amino protegido.

35 Particularmente preferentemente, el proceso implica además un agente de control. Así, visto desde un aspecto, la presente divulgación proporciona un método de preparación de un polímero de poliarilétercetona funcionalizada con amina (por ejemplo, terminada en amina), o copolímero de imida o sulfona del mismo,

comprendiendo dicho método la etapa de polimerizar un sistema de monómeros en un medio de reacción que comprende:

40 (a) un ácido de Lewis;

(b) un agente de control y

(c) un agente de terminación que comprende $-NR_2$, $-NRH$ o un grupo amino protegido.

"R" es o un grupo alifático o aromático y se define a continuación.

45 Preferentemente, el agente de control comprende un ácido carboxílico aromático, un ácido sulfónico aromático, o un derivado del mismo o una base de Lewis.

Las poliarilétercetonas funcionalizadas de la presente divulgación son polímeros que comprenden la unidad $-Ar-O-Ar-C(=O)-$. Se caracterizan por grupos arilo que se unen por grupos éter, carbonilo (cetona), sulfona o imida e incluyen, pero no se limitan a, los siguientes (y combinaciones de los mismos):

50 Poli(éter cetona), es decir, PEK, un polímero que consiste esencialmente en la unidad repetida: $-Ar-O-Ar-C(=O)-$.

Poli(éter cetona cetona), es decir, PEKK, un polímero que consiste esencialmente en la unidad repetida: - Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-.

Poli (éter éter cetona), es decir, PEEK, un polímero que consiste esencialmente en la unidad repetida: -Ar-O-Ar-O-Ar-C(=O)-.

5 Poli (éter éter cetona cetona), es decir, PEEKK, un polímero que consiste esencialmente en la unidad repetida: -Ar-O-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-.

Poli (éter cetona éter cetona cetona), es decir, PEKEKK, un polímero que consiste esencialmente en la unidad repetida: -Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-.

Poli (éter cetona cetona), es decir, PEKK, es particularmente preferido.

10 Así, preferentemente, los polímeros o copolímeros de poliarilétercetona de la presente divulgación comprenden una o más de las siguientes unidades repetidas de arilétercetona:

-Ar-O-Ar-C(=O)-

-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-

-Ar-O-Ar-O-Ar-C(=O)-

15 -Ar-O-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-

-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-

en donde cada Ar es independientemente un resto aromático.

20 Se prefieren homopolímeros de los tipos anteriores, sin embargo, también están englobados copolímeros de las unidades repetidas anteriores entre sí (por ejemplo, PEKK-PEKEKK-PEKK) y con unidades imida o sulfona. Los copolímeros según la presente divulgación incluyen copolímeros alternados, periódicos, estadísticos, al azar y de bloque.

25 Se debe entender que las referencias a los polímeros que comprenden una unidad particular (por ejemplo, una unidad de arilétercetona y opcionalmente también una unidad de imida y/o una unidad de sulfona) como se describen en el presente documento engloban polímeros que contienen una o más de dichas unidades o combinación de unidades, así como polímeros que consisten en, o que consisten esencialmente en, dichas unidades o combinación de unidades.

Si se desea, los polímeros de la presente divulgación se pueden mezclar entre sí o con otros tipos de polímero para formar mezclas de polímeros.

30 Cada resto aromático en la unidad repetida de polímero (Ar) se puede seleccionar independientemente de restos aromáticos mononucleares sustituidos y sin sustituir (por ejemplo, fenileno) y restos aromáticos polinucleares sustituidos y sin sustituir. Se considera que el término "polinuclear" engloba anillos aromáticos condensados tales como naftaleno y anillos no condensados tales como bifenilo, etc. Particularmente preferentemente, Ar es fenileno (Ph), por ejemplo, fenileno sin sustituir.

35 El fenileno y los restos aromáticos polinucleares (es decir, "Ar") pueden contener sustituyentes en los anillos aromáticos. Dichos sustituyentes serían fácilmente entendidos por el experto y no debe inhibir o interferir de otro modo en un grado significativo con la reacción de polimerización. Los sustituyentes típicos pueden incluir, por ejemplo, fenilo, halógeno (por ejemplo, F, Cl, Br, I), éster, nitro, ciano y similares.

40 En casos en los que Ar está sustituido, los sustituyentes están preferentemente laterales a las cadenas, en vez de en el esqueleto, es decir, no unidos a un átomo de carbono de carbonilo de un enlace cetona ni a un átomo de oxígeno de un enlace éter. Así, en un aspecto particularmente preferido, los enlaces cetona (es decir, los átomos de carbono del grupo carbonilo) se unen directamente a átomos de carbono, especialmente a átomos de carbono de aromáticos adyacentes (es decir, a carbonos aromáticos). Similarmente, los átomos de oxígeno de los enlaces éter están preferentemente fijados a átomos de carbono, especialmente a átomos de carbono aromáticos de grupos aromáticos adyacentes.

45 Los polímeros de la presente divulgación se "funcionalizan" en tanto que comprendan uno o más grupos amina como grupos terminales, es decir, en uno o más extremos de la cadena de polímero y/o como grupos laterales, es decir, en una o más posiciones a lo largo del esqueleto del polímero. Con respecto a los polímeros en partículas de la presente divulgación, el término "funcionalizado" pretende, por tanto, englobar grupos amina sobre las partículas, al menos algunas de las cuales tienen el potencial de unirse con otros materiales, por ejemplo otros monómeros en las formulaciones.

Los grupos funcionales para los polímeros de la presente divulgación son aminas, es decir, $-NR_2$, NRH o $-NH_2$, preferentemente NRH o $-NH_2$, especialmente $-NH_2$, y derivados de los mismos, donde "R" es o un grupo alifático o aromático. Donde R es un grupo aromático, es preferentemente Ar como se describe en el presente documento (especialmente fenilo). Donde R de $-NR_2$ o NRH es un grupo alifático, se selecciona preferentemente de grupos alquilo, por ejemplo grupos alifáticos C_{1-6} , especialmente grupos metilo o etilo. Los compuestos descritos en el presente documento en los que el grupo funcional está protegido, es decir, los funcionalizados por grupos amina protegidos como se describe en el presente documento, forman un aspecto adicional de la presente divulgación.

También están englobada la funcionalización de múltiples aminas, por ejemplo donde un anillo de fenilo en el extremo del polímero tiene más de un grupo amina, es decir, 1 a 5 en él.

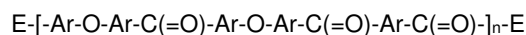
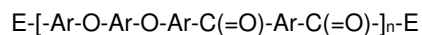
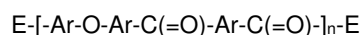
Preferentemente, los polímeros de la presente divulgación terminan en un grupo amina, es decir, un grupo amina se encuentra en al menos un extremo de la cadena del polímero. Normalmente, al menos 50 % de los grupos terminales, es decir, los extremos de las cadenas del polímero, están funcionalizados con amina, preferentemente al menos 70 %, especialmente preferentemente al menos 85 %, por ejemplo al menos 95 %. Preferentemente, sustancialmente todos los extremos de cadena comprenden un grupo amina. Los polímeros terminados en amina son particularmente preferidos.

En un aspecto adicional, como una alternativa a, o además, a la terminación en amina de la cadena, los grupos amina pueden estar laterales a la cadena del polímero, es decir, son sustituyentes de los restos aromáticos del polímero. Normalmente, 0 a 100 % de los grupos Ar, preferentemente 25 a 75 %, es decir, alrededor de 50 % de los grupos Ar están sustituidos con un grupo amina.

Los grupos amina de la presente divulgación pueden estar situados en grupos arilo que ellos mismos están fijados a enlaces cetona y/o éter del polímero. En un aspecto menos preferido, puede haber un conector grupo entre el grupo arilo de la cadena del polímero y el grupo amina.

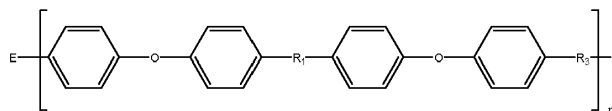
Se prefieren polímeros lineales, sin embargo, también están englobados polímeros reticulados. Se pueden producir polímeros reticulados usando agentes de reticulación y/o monómeros adecuados que contienen más de dos (es decir, 3, 4, 5 o 6) grupos éter o haluro (por ejemplo, cloruro) de ácido carboxílico en los métodos de la presente divulgación. Los ejemplos de dichos monómeros y agentes incluyen cloruro de benceno-1,3,5-tricarbonilo; 1,3,5-trifenoxibenceno; cloruro de benceno-2,3,5,6-tetracarbonilo; cloruro de benceno-1,2,3,4,5,6-hexacarbonilo; 1,2,3,4,5,6-hexafenoxibenceno; cloruro de naftaleno-1,4,5,8-tetracarbonilo, trifenoxibenceno, cloruro de ácido bencenotricarboxílico, hexafenilbenceno y similares. Estos monómeros o agentes normalmente se usan en concentraciones relativamente bajas, por ejemplo desde 0,5 % en M hasta 25 % en M, o entre 0,5 % en M y 25 % en M.

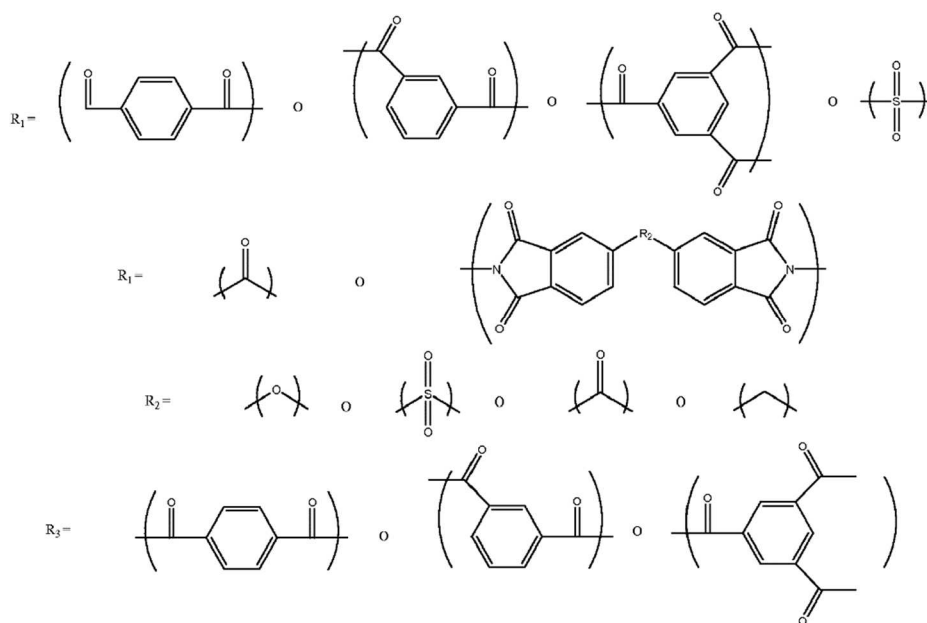
Especialmente preferentemente, los compuestos de la presente divulgación son lineales y están terminados con un grupo funcional. Los compuestos particularmente preferidos son aquellos según las siguientes fórmulas (y copolímeros de imida o sulfona de los mismos):



donde n es un número entero desde 1 hasta 200, por ejemplo 15 hasta 200 o 20 hasta 200, especialmente 30 hasta 150, particularmente preferentemente 30 hasta 60, por ejemplo alrededor 40 o 50 y E es un grupo funcional amina como se describe en el presente documento, especialmente $-NH_2$.

En un aspecto particularmente preferido, el polímero o copolímero funcionalizado de la presente divulgación tiene la siguiente estructura:





- 5 donde E es un grupo funcional amina o amina protegida, preferentemente NH₂, como se describe en el presente documento y n es como se ha descrito anteriormente, preferentemente 15 a 200.

Los monómeros y oligómeros funcionalizados con amina forman un aspecto adicional de la presente divulgación. Así, visto desde un aspecto adicional, la presente divulgación proporciona derivados de oligómero de los polímeros y copolímeros descritos en el presente documento, por ejemplo monómeros u oligómeros de arilétercetona funcionalizada con amina (por ejemplo, terminada en amina), o derivados de imida o sulfona de los mismos. Donde
10 esté presente más de una unidad de étercetona, el compuesto puede ser monofuncional, bifuncional, trifuncional o multifuncional.

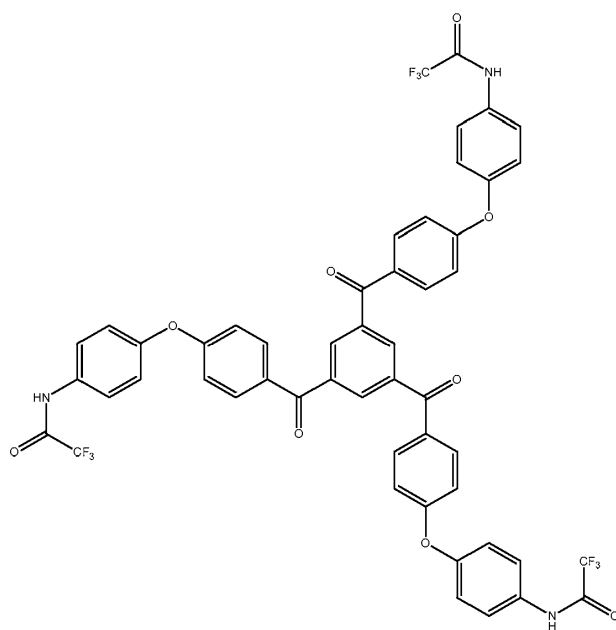
Los compuestos de monómero/oligómero particularmente preferidos son aquellos según las siguientes fórmulas (y derivados de imida o sulfona de los mismos):

- 15 E-[-Ar-O-Ar-C(=O)-]_n-E
E-[-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-]_n-E
E-[-Ar-O-Ar-O-Ar-C(=O)-]_n-E
E-[-Ar-O-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-]_n-E
E-[-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-]_n-E

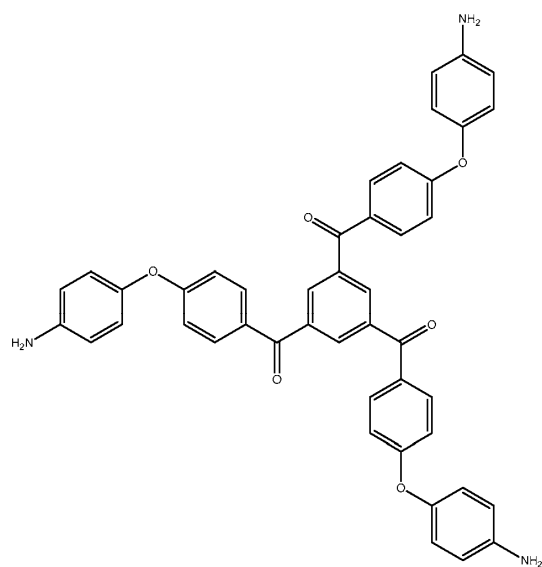
20 donde n es un número entero desde 1 hasta 20, por ejemplo 1 a 10, especialmente 1 a 5, particularmente preferentemente 2 a 4 y E es un grupo funcional amina o amina protegida como se describe en el presente documento, especialmente -NH₂, especialmente en donde el compuesto se obtiene o es obtenible por un método que comprende la etapa de hacer reaccionar un sistema de monómeros en un medio de reacción que comprende:

- (i) un agente de terminación que comprende -NR₂, -NRH o un grupo amino protegido.
25 (ii) un ácido de Lewis y
(iii) y un agente de control que comprende un ácido carboxílico aromático, un ácido sulfónico aromático, o un derivado del mismo.

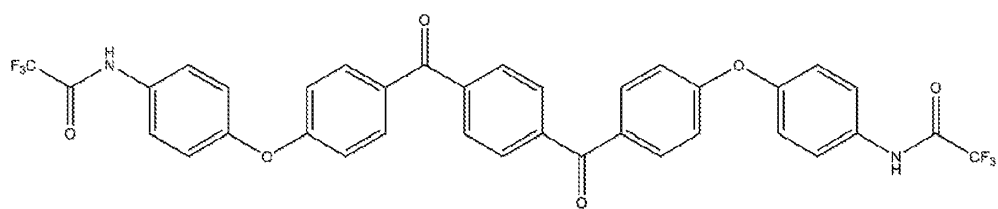
Los monómeros/oligómeros especialmente preferidos según la presente divulgación son los siguientes:



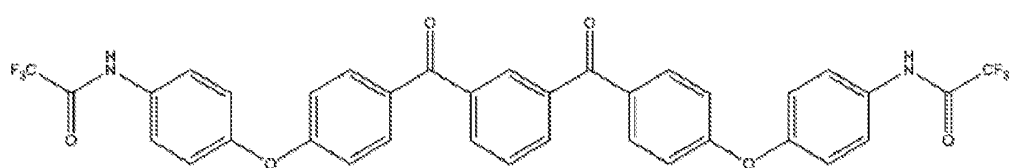
(1)



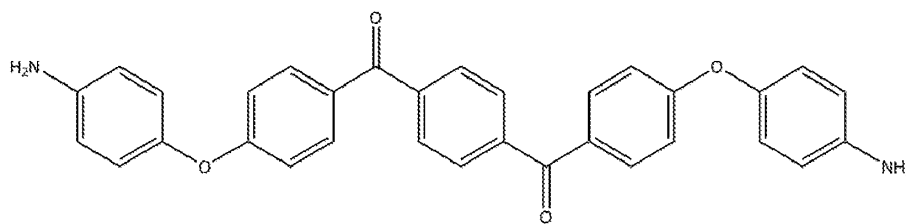
(2)



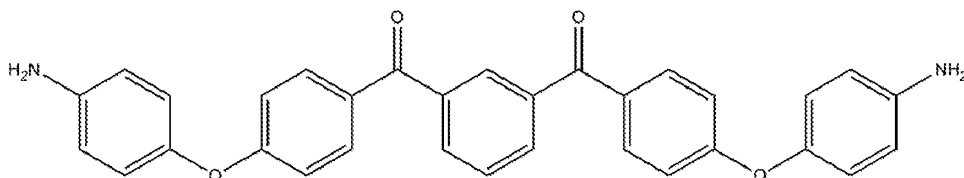
(3)



(4)



(5)



(6)

Los compuestos funcionalizados de la presente divulgación se producen usando un proceso que implica el uso de un agente de terminación. El agente de terminación comprende $-NR_2$, $-NRH$ o una versión protegida del grupo amina que pretende funcionalizar el polímero, copolímero, monómero u oligómero. Ciertos agentes de terminación protegidos son novedosos y forman un aspecto adicional de la presente divulgación. Preferentemente, el agente de terminación comprende un grupo amino protegido.

Sin desear quedar ligado a teoría, se cree que, si no se protege, entonces cualquier grupo amina (especialmente los que comprenden $-NH_2$) implicado en la reacción de polimerización reaccionaría con los monómeros de cloruro de ácido carboxílico dando un enlace amida en la cadena de polímero que es inestable en comparación con un grupo cetona. Los agentes de terminación de la presente divulgación comprenden, por tanto, por ejemplo incluyen, $-NR_2$, $-NRH$ o grupos funcionales de amina protegida (preferentemente grupos de amina protegida), funcionando el grupo protector para proteger los eventuales grupos amina durante la polimerización. Es novedoso el uso de un agente de terminación que comprende $-NR_2$, $-NRH$ o una amina protegida en la producción de las poliarilétercetonas y sus análogos de copolímero, monómero y oligómero descritos en el presente documento y así forma un aspecto adicional de la presente divulgación. Se prefieren especialmente los agentes de terminación que comprenden grupos salientes (por ejemplo, los que comprende grupos de amina protegida). Son menos preferidos los agentes de terminación que comprenden grupos hidroxilo ($-OH$).

Los agentes de terminación especialmente adecuados de la presente divulgación son de la fórmula general $(Z)_a-Ar-(X)_b$ en donde:

cada X está seleccionado independientemente de $-O-Ar$, $-C(=O)Cl$, $-C(=O)-Ar-O-Ar$ y $-O-Ar-[C(=O)-Ar-O-Ar]_c-H$ donde cada Ar es independientemente como se define en el presente documento;

c es un número entero, por ejemplo 1 a 10, preferentemente 1 a 4,

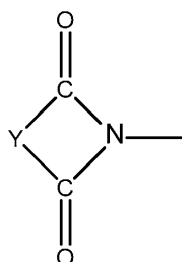
Z es $-NR_2$, $-NRH$ o un grupo amino protegido, por ejemplo cada Z está seleccionado independientemente de $-NR_2$, $-NRH$, $-NHL$, $-NRL$ o $-NL_2$ (preferentemente $-NHL$) y L es un grupo saliente, tal como un acetilo, haloacetilo (por ejemplo, trifluoroacetilo), carbonato (por ejemplo, t-Boc), sulfonilo, halosulfonilo, $-SO_2-R$, por ejemplo, $-SO_2-CH_3$, $-SO_2-CF_3$, etc. (son menos preferidos grupos carbonato tales como t-Boc);

cada grupo R es independientemente como se define en el presente documento, es decir, un grupo alifático o aromático;

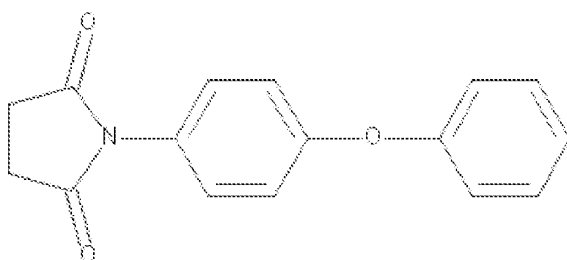
a es 1 a 5, preferentemente 1, 2 o 3, especialmente 1 y

b es 1 a 5, preferentemente 1, 2 o 3, especialmente 1.

En una realización, donde Z es NL_2 , los dos grupos salientes se pueden enlazar para formar una imida, por ejemplo Z es de la siguiente estructura:



donde Y es un grupo conector, especialmente un grupo arilo (especialmente fenilo), $-(CH_2)_n-$ o $-(CF_2)_n-$, donde n es un número entero, preferentemente 2 a 6. Un agente de terminación preferido de este tipo es el siguiente, que está disponible de Molport.



5

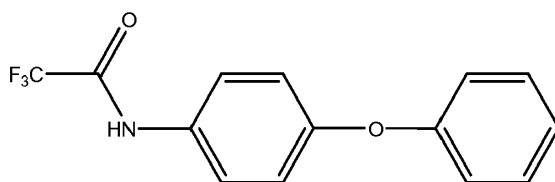
donde R es un grupo aromático, es preferentemente Ar como se describe en el presente documento (especialmente fenilo). Donde R es un grupo alifático, se selecciona preferentemente de grupos alquilo, por ejemplo grupos alifáticos C_{1-6} , especialmente grupos metilo o etilo.

En el caso en el que el agente de terminación comprenda $-NR_2$ o $-NRH$, cada grupo R es independientemente como se define en el presente documento, es decir, R está seleccionado independientemente de un grupo alifático o aromático (por ejemplo Ph), preferentemente alifático, por ejemplo grupos alquilo, por ejemplo grupos alifáticos C_{1-6} , especialmente grupos metilo o etilo.

Preferentemente, el agente de terminación es de la fórmula Z-Ph-O-Ph.

Particularmente preferentemente, Z es un grupo amina protegido con haloacetilo, por ejemplo $-NH_nR$, especialmente, un grupo trifluoroacetamida.

Los agentes de terminación preferidos incluyen el siguiente compuesto y su equivalente de acetilo, es decir, compuestos de la fórmula anterior donde n es 1, Ar es Ph y R es acetilo o trifluoroacetilo:



(denominado CF_3 -EC o 2,2,2-trifluoro-N-(4-fenoxifenil)acetamida)

Se ha encontrado que el grupo trifluoroacetilo es particularmente fácil de retirar durante el procesamiento ácido/base.

Otros agentes de terminación preferidos incluyen $H_3C-C(=O)N(H)PhC(=O)Cl$, 3,5-diaminodifenil éter protegido y derivados del mismo.

Los agentes de terminación de la presente divulgación se pueden preparar a partir de materiales fácilmente disponibles, tales como ácido aminobenzoico, ácido diaminobenzoico y difenil éter.

Aunque los grupos funcionales de la presente divulgación están preferentemente presentes en el extremo de cadena del compuesto, la funcionalidad lateral a la cadena también es un aspecto de la presente divulgación. En este caso, en vez de un agente de terminación (que añade funcionalidad al extremo de las cadenas), se usa un monómero funcionalizado. Se debe proteger el grupo funcional amina del monómero para evitar los enlaces amida inestables que se forman. Los monómeros adecuados son cloruros de ácido iso- o tereftálico que comprenden grupos de amina protegida como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, el grupo amina de ácido 5-aminoisoftálico se puede proteger antes de la conversión de la molécula en el cloruro de ácido. Esto se puede usar entonces en lugar de algunos de los monómeros de cloruro de tereftaloilo o isoftaloilo cuando se preparan las PAEKs de la presente divulgación.

Una característica ventajosa de los procesos de la presente divulgación es que el grupo saliente del agente de terminación (es decir, L) se retira durante los procesos de procesamiento estándar tras la polimerización. Así no existe la necesidad de una etapa de "desprotección" separada.

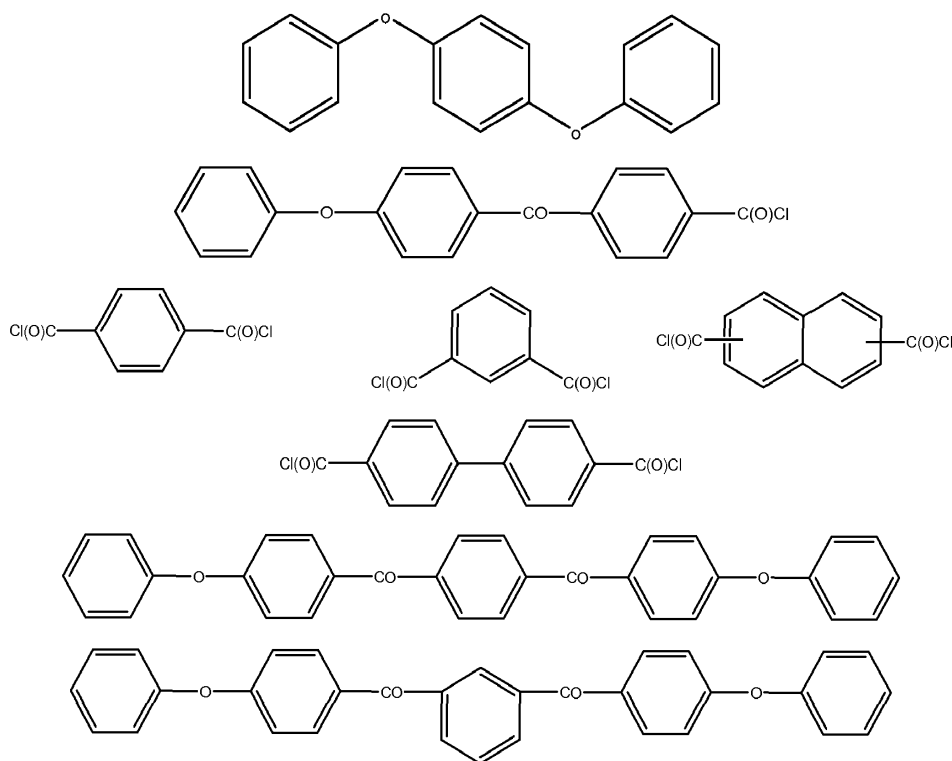
Las condiciones de procesamiento típicas que dan como resultado la retirada del grupo saliente son el uso de agua, o disoluciones acuosas ácidas/básicas, por ejemplo, disoluciones de HCl o NaOH. El agua o la disolución está normalmente a una temperatura de 0 a 100 °C a presión atmosférica, preferentemente 20 a 100 °C, por ejemplo 50 a 80 °C. En algunos aspectos, el procesamiento puede tener lugar en condiciones presurizadas, por ejemplo a presiones de 200 kPa.

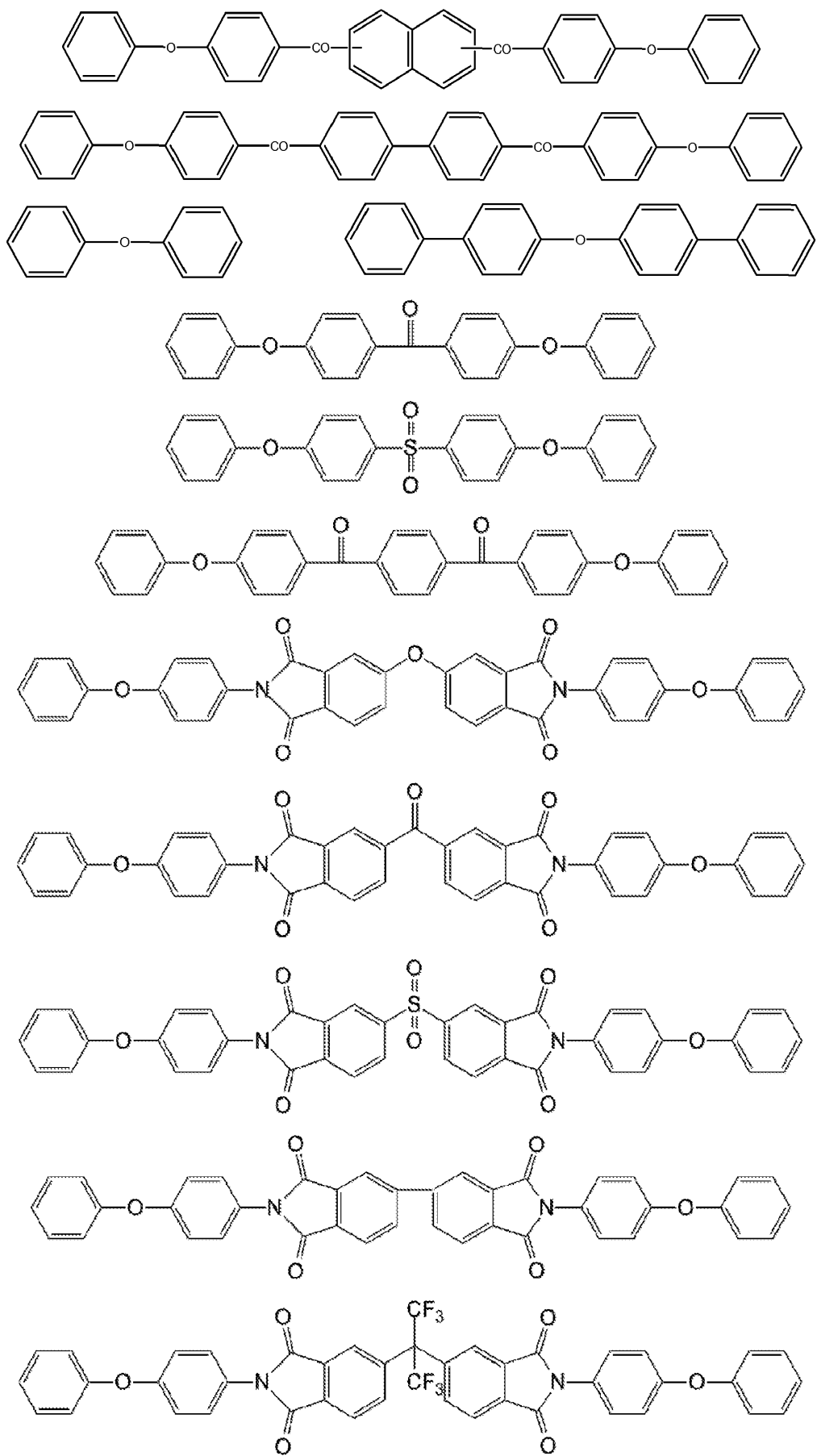
Un procedimiento de procesamiento representativo para una polimerización de PEKK llevada a cabo en un reactor de un litro es del siguiente modo:

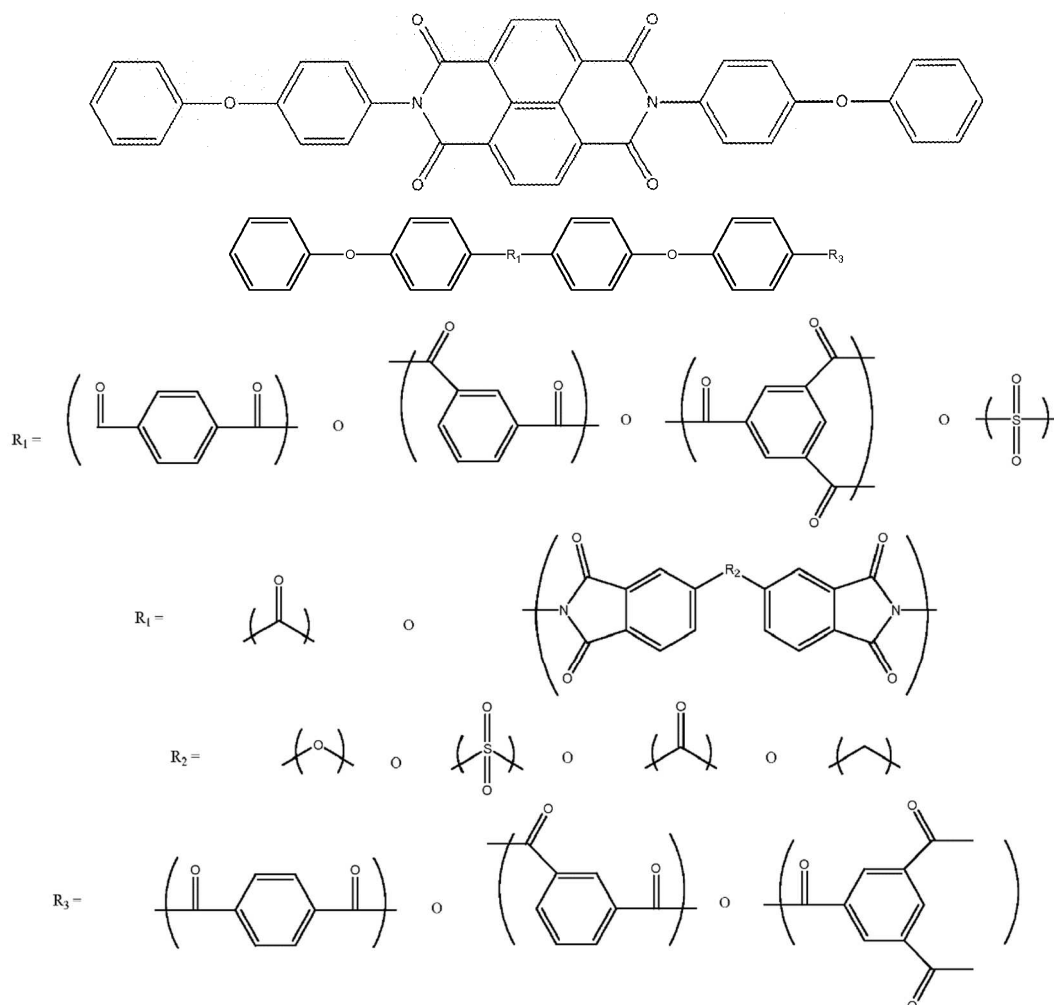
- Dejar reposar en agua desionizada durante la noche;
- Se filtra y se añade lentamente a 1,5 litros de agua desionizada caliente agitada para retirar el diclorometano residual
- Se añaden 1,5 litros de agua desionizada y 100 mL de ácido clorhídrico concentrado, se deja hervir durante 1 hora, se filtra, se lava con 500 mL de agua desionizada, se filtra;
- 1,5 litros de agua desionizada, se hierve durante 1 hora, se filtra, se lava con 500 mL de agua desionizada, se filtra;
- Se llevan 1,5 litros de agua desionizada a pH 13 con disolución de amoníaco (~30 mL), se hierve durante 1 hora, se filtra, se lava con 500 mL de agua desionizada, se filtra;
- 1,5 litros de agua desionizada, se hierven durante 1 hora, se filtran, se lavan con 500 mL de agua desionizada, se filtran;
- Se aisló polvo de PEKK blanquecino.

El sistema de monómeros usado en los métodos descritos en el presente documento comprende monómeros adecuados para la polimerización o copolimerización para producir una poliarilétercetona, o copolímero de imida o sulfona del mismo. Dichos sistemas y combinaciones de monómeros serían fácilmente evidentes para el experto en la técnica.

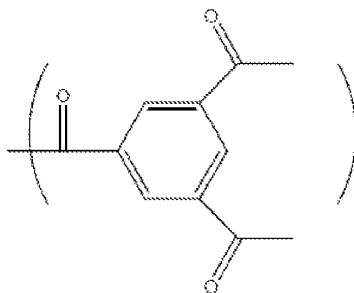
Los monómeros preferidos pueden incluir, pero no se limitan a:







Preferentemente, al menos uno de R1 y R3 es la unidad de ramificación:



donde están presentes unidades ramificadas, preferentemente están presentes en un porcentaje molar de 0,5 % a 25 % (es decir, 0,5 a 25 % en M).

Los monómeros preferidos pueden incluir haluros de iso- y tereftaloilo y haluros de ftaloilo (es decir, la versión sustituida en 1,2), preferentemente los haluros de iso- y tereftaloilo, preferentemente cloruros y 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno.

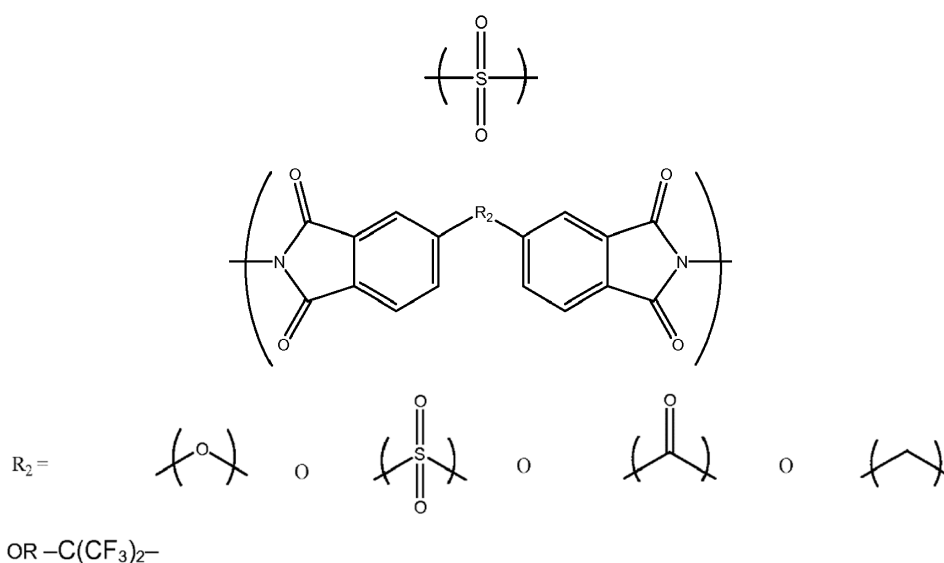
Los monómeros especialmente preferidos son los siguientes:

| | |
|--|--|
| | TPC |
| | IPC |
| | NAC (los números darán las posiciones de la sustitución, por ejemplo, 2,6 o 1,4) |
| | EKE |
| | ESE |
| | EKKE |
| | EIEIE |
| | EIKIE |
| | EISIE |
| | EI-IE |
| | EI6FIE |

| | |
|--|-------|
| | EINIE |
| | EKNKE |

Los monómeros preferidos para la producción de los copolímeros de la presente divulgación incluyen los siguientes (es decir, el copolímero comprende una unidad repetida de arilétercetona y una o más de las siguientes unidades repetidas):

5



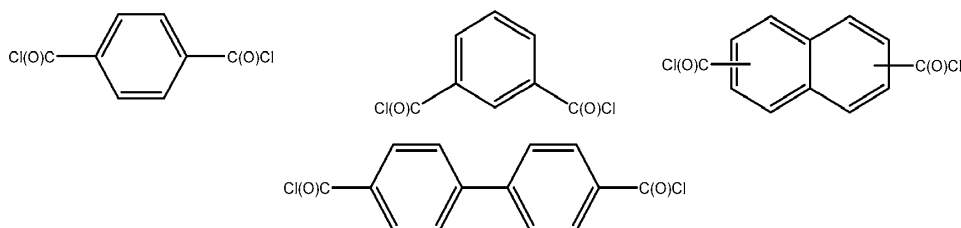
10

Se ha encontrado que los copolímeros de PEK-imida que tienen grupos aceptores de electrones entre las unidades de imida (-C(=O)- y -SO₂-) pueden dar como resultado productos que funden de forma inestable a ciertas temperaturas de procesamiento. Esto también puede ser el caso donde la unidad de imida está en la forma -imida-C₆H₂-imida-. Preferentemente, R₂ en la fórmula anterior es, por tanto, o donante de electrones o neutra en electrones, por ejemplo un enlace, éter, o -C(CF₃)₂- ya que se ha encontrado que estos son los más estables.

15

En un aspecto especialmente preferido de los procesos de la presente divulgación para la preparación de copolímeros, el medio de reacción comprende, además del ácido de Lewis, el agente de control y el agente de terminación, un compuesto que comprende un resto aromático y más de un grupo carbonilo reactivo (por ejemplo, más de un grupo haluro de ácido carboxílico). En algunos aspectos, este compuesto se puede usar como una alternativa al sistema de monómeros adecuado para formar enlaces arilétercetona. Dichos compuestos facilitan la reacción entre los componentes de arilétercetona y no de arilétercetona de los copolímeros y se prefieren especialmente donde uno o más de los monómeros no sean autopolimerizantes. Los compuestos adecuados incluyen haluros de ácido carboxílico aromático multifuncionales (especialmente difuncionales o trifuncionales), especialmente haluros de ácido di- o tricarboxílico aromático, por ejemplo uno o más de los siguientes (donde se prefiere Cl, pero se puede sustituir por cualquier otro haluro):

20

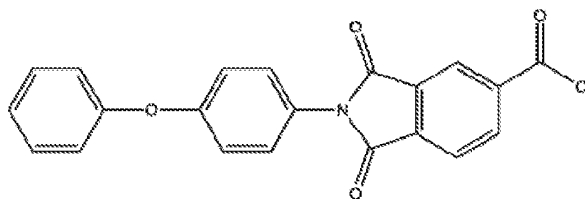


Los compuestos preferidos particularmente para este aspecto son haluro de iso- y tereftaloilo, preferentemente cloruros. Se prefiere especialmente este aspecto de la presente divulgación, donde uno o más de los monómeros no se autopolimerizan ya que los grupos cetona del monómero participan en la reacción.

5 Aunque se prefieren los cloruros enumerados anteriormente, también se puede usar otros haluros de ácido, particularmente los fluoruros y los bromuros. En general, se prefieren los cloruros debido a su disponibilidad y reactividad. También se pueden usar otros grupos que son posiblemente desplazables en condiciones de Friedel-Crafts. Estos podrían incluir grupos tales como -OR, donde R es metilo, etilo, isopropilo u otro alquilo inferior.

10 Las combinaciones de monómeros adecuadas para producir los materiales de polímero descritos en el presente documento serían fácilmente evidentes para un experto en la técnica, ya que serían las proporciones relativas de los monómeros.

También es adecuada la autocondensación de monómeros tales como Ph-O-Ph-C(=O)-Cl (cloruro de 4-fenoxibenzoilo) y Ph-O-Ph-N(C=O)₂Ph-C(=O)Cl, es decir:



15 Por ejemplo, se pueden polimerizar solos monómeros con unidades repetidas "EKK", es decir, sin un comonómero, para producir PEKK.

20 La proporción de anillos aromáticos enlazados en 1,4 (por ejemplo, fenilo) en poliarilétercetonas influye enormemente en las características del polímero resultante y el tamaño de las partículas formado (por ejemplo, su procesabilidad, temperatura de transición vítrea y su punto de fusión cristalino, incluso hasta el punto de producir una PEKK amorfa, etc.). Dependiendo del uso previsto para el polímero producido, las características se pueden modificar cambiando la proporción de los anillos aromáticos enlazados en 1,4 en el polímero. Esto se puede lograr usando monómeros que comprenden anillos aromáticos 1,3-sustituídos. Por ejemplo, se pueden usar como monómeros haluros de isoftaloilo tales como cloruro de isoftaloilo y las cantidades elegidas en relación con los otros monómeros para producir un polímero con las características deseadas. Preferentemente, los monómeros se eligen de forma que la proporción de anillos aromáticos enlazados en 1,3 en el polímero resultante sea 0 a 100 %, más especialmente 0 a 50 % o 0 a 40 %, por ejemplo 5 a 50 %, particularmente 20 a 40 %, por ejemplo aproximadamente 30 %. Todos los porcentajes y relaciones son en peso, a menos que se especifique de otro modo. La proporción entre anillos aromáticos enlazados en 1,4 (tere-, o "T") y 1,3 (iso-, o "I") en el polímero resultante también se puede representar como una relación tere-:iso-, o "T:I" y preferentemente está dentro del intervalo de 100:0 a 60:40.

30 Particularmente preferentemente, el sistema de monómeros comprende bis-1,4-(4-fenoxibenzoil)benceno y haluro de tereftaloilo y haluros de isoftaloilo (por ejemplo, una mezcla 60:40 de cloruro de tere- e isoftaloilo) en una relación 1:1 en peso. Esto produciría un polímero 80:20 de PEKK, es decir, las unidades enlazadas en iso estarían presentes en 20 % en peso en el material de polímero final.

35 La relación (por ejemplo, relación molar) entre unidades de arilétercetona y unidades no de arilétercetona (es decir, grupos sulfona o imida) en los copolímeros y oligómeros de la presente divulgación está en el intervalo de 1:99 a 99:1, por ejemplo 20:80 a 80:20, especialmente 30:70 a 70:30, 40:60 a 60:40 o 50:50. Las relaciones más preferibles son 30:70 y 70:30.

40 La temperatura a la que se realiza la reacción puede ser desde aproximadamente -50 °C hasta aproximadamente +150 °C. Se prefiere empezar la reacción a temperaturas más bajas, por ejemplo a aproximadamente -50 °C a aproximadamente -10 °C, particularmente si el sistema de monómeros contiene monómeros altamente reactivos. Después de que haya comenzado la polimerización, se puede elevar la temperatura si se desea, por ejemplo, para aumentar la tasa de reacción. En general, se prefiere llevar a cabo la reacción a temperaturas en el intervalo de entre aproximadamente -30 °C y +25 °C, particularmente +20 °C.

45 El hecho de que los procesos de la presente divulgación se puedan llevar a cabo a temperaturas relativamente bajas hace que la presente divulgación sea particularmente útil para la producción de copolímeros de bloque ya que los dos (o más) tipos de monómero se pueden añadir secuencialmente abriendo el reactor una vez ha reaccionado el primer componente. Las altas temperaturas (por ejemplo, 350 °C) requeridas para los procesos nucleófilos hacen que esta abertura del reactor sea problemática (por ejemplo, por motivos de seguridad), los procesos a baja temperatura de la presente divulgación resuelven este problema. Habiendo calculado las relaciones de monómero para la longitud de bloque requerida (por ejemplo, para un bloque de PEKK, la relación entre monómero de EKKE y monómero de KK), se polimeriza el primer sistema de monómeros (preferentemente en presencia del ácido de Lewis y el agente de control). Después de que se ha dado una cantidad adecuada de tiempo para polimerizar, que, usando los procesos de la presente divulgación se puede llevar a cabo a +20 °C, se pueden añadir los otros monómeros (tras el enfriamiento

opcional hasta, por ejemplo, +5 °C). La adición de monómeros adicionales se lleva a cabo idealmente gradualmente para prevenir que la temperatura de reacción aumente excesivamente.

Para la producción de copolímeros, el sistema de monómeros adecuado para formar unidades de arilétercetona se polimeriza antes, después o al mismo tiempo que el comonomero (es decir, la unidad o unidades que forman las unidades de no arilétercetona de los copolímeros de la presente divulgación). Además, el sistema de monómeros adecuado para formar las unidades de arilétercetona se puede polimerizar en el mismo recipiente o un recipiente diferentes para la polimerización del comonomero. Para la formación de copolímeros al azar, se pueden añadir todos los tipos de monómero y/o polimerizar juntos, es decir, se polimerizan simultáneamente en el mismo recipiente. Para la formación de copolímeros de bloque, los tipos de monómero se polimerizan por separado, por ejemplo en momentos diferentes y/o en recipientes diferentes. Por ejemplo, se añade al menos un tipo de monómero después de que haya polimerizado al menos otro, por ejemplo, se polimeriza el sistema de monómeros adecuado para formar unidades de arilétercetona antes o después del comonomero (o viceversa). Alternativamente, en una realización especialmente apta para la formación de copolímeros de bloque, se polimerizan los monómeros para formar unidades de arilétercetona y aquellas para formar el comonomero de unidades no de arilétercetona (es decir, el monómero de imida y/o sulfona) en diferentes recipientes y luego se mezclan juntos para formar los copolímeros de la presente divulgación.

Así, en un aspecto preferido, el sistema de monómeros adecuado para formar unidades de arilétercetona se polimeriza antes de añadir el comonomero (es decir, el monómero de imida y/o sulfona) al medio de reacción, o el comonomero se polimeriza antes de que el sistema de monómeros adecuado para formar las unidades de arilétercetona se añada al medio de reacción. En un aspecto adicional, los monómeros se polimerizan en recipientes diferentes antes de la mezcla para formar los copolímeros de la presente divulgación.

En un aspecto de la presente divulgación (particularmente para la producción de copolímeros), el sistema de monómeros adecuado para formar unidades de arilétercetona se puede sustituir por uno o más monómeros que consisten esencialmente en grupos arilo y cetona o consiste esencialmente en grupos arilo y éter, preferentemente uno que consiste en grupos arilo y cetona, especialmente una unidad "KK" tal como un haluro de ftaloilo como se describe en el presente documento. En dicho aspecto, el comonomero que comprende unidades no de arilétercetona debe contener enlaces éter, de forma que el eventual copolímero contenga tanto enlaces éter como cetona.

Preferentemente, el método de la presente divulgación emplea un agente de control. Preferentemente, el agente de control es una base de Lewis o un ácido carboxílico aromático, ácido sulfónico aromático o derivados del mismo.

Donde el agente de control es un ácido carboxílico aromático, el ácido sulfónico aromático o derivados del mismo, dichos ácidos pueden comprender 1, 2 o 3 grupos ácido carboxílico o sulfónico en un anillo aromático (es decir, éstos pueden ser mono-, di- o triácidos). Los derivados de dichos ácidos incluyen sales y ésteres metálicos.

Los agentes de control preferidos para su uso en el método de la presente divulgación incluyen los siguientes:

(i) $\text{Ar}'(\text{COOX})_y$;

(ii) $\text{Ar}'(\text{SO}_3\text{X})_y$;

(iii) $(\text{Ar}'\text{COO}^-)_z\text{M}^{z+}$; o

(iv) $(\text{Ar}'\text{SO}_3^-)_z\text{M}^{z+}$

en donde Ar' es un grupo aromático compatible con los restantes componentes del medio de reacción;

cada X es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico (R); cada y es independientemente 1, 2 o 3;

cada M es independientemente un ion metálico y

cada z es independientemente un número entero igual a la carga en el ion metálico (M^{z+}).

El grupo aromático del agente de control (es decir, Ar') se puede seleccionar de restos aromáticos mononucleares (por ejemplo, fenilo) sustituidos y sin sustituir y polinucleares sustituidos y sin sustituir. Preferentemente, el grupo aromático del agente de control es un grupo fenilo opcionalmente sustituido. Los sustituyentes preferidos pueden incluir halógeno (por ejemplo F, Cl, Br, I), nitro, ciano, alquilo (por ejemplo, alquilo C_{1-6}) y similares. Se prefieren los sustituyentes alquilo, por ejemplo metilo, etilo, etc. Donde estén presentes sustituyentes, éstos son preferentemente grupos aceptores de electrones que desactivan el anillo al ataque electrófilo.

Cuando $\text{X} = \text{R}$, el grupo orgánico R es preferentemente un grupo alquilo C_{1-6} de cadena lineal o ramificada, es decir, el agente de control es un éster alquílico de un ácido carboxílico aromático o ácido sulfónico aromático. Más preferentemente, R es alquilo C_{1-4} , por ejemplo, metilo.

Los agentes de control especialmente preferidos para su uso en la presente divulgación incluyen ácido benzoico, ácido clorobenzoico (por ejemplo, ácido 4-clorobenzoico), ácido metilbenzoico (por ejemplo, ácido 4-metilbenzoico),

benzoato de sodio, benzoato de magnesio, benzoato de aluminio, benzoato de metilo y ácido bencenosulfónico. Particularmente preferentemente, el agente de control es ácido benzoico.

También se pueden usar mezclas de dos o más agentes de control, si se desea.

- 5 En algunos aspectos de la presente divulgación, el agente de control es una base de Lewis. El término "base de Lewis" se refiere a una sustancia capaz de donar un par de electrones no compartidos a un ácido de Lewis. Se pueden usar, si se desea, mezclas de dos o más bases de Lewis.

10 Bases de Lewis típicas que se pueden emplear incluyen amidas, aminas, ésteres, éteres, cetonas, nitrilos, compuestos nitro, fosfinas, óxidos de fosfina, fosforamidas, sulfuros, sulfonas, sulfonamidas, sulfóxidos y sales de haluro. Más específicamente, la base de Lewis se puede seleccionar de acetona, benzofenona, ciclohexanona, acetato de metilo, carbonato de etileno, N-metilformamida, acetamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, urea, tetrametilurea, N-acetilmorfolina, sulfóxido de dimetilo, N,N-dimetilformamida, difenilsulfona, N,N-dimetilmetanosulfonamida, cloruro de fosforilo, cloruro de fenilfosfonilo, N-óxido de piridina, óxido de trifenilfosfina, óxido de trioctilfosfina, nitropropano, nitrobenceno, benzonitrilo, n-butironitrilo, metil éter, tetrahidrofurano, sulfuro de dimetilo, trimetilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N-dimetildodecilamina, imidazol, piridina, quinolina, isoquinolina, bencimidazol, 2,2'-bipiridina, o-fenantroline, 4-dimetilaminopiridina, etc. Además de los compuestos orgánicos covalentes, las bases de Lewis adecuadas incluyen sales inorgánicas que pueden formar complejos con ácidos de Lewis, por ejemplo, cloruros, tales como cloruro de trimetilamonio, cloruro de tetrametilamonio, cloruro sódico o cloruro de litio, percloratos, trifluorometanosulfonatos, etc.

20 Las bases de Lewis particularmente preferidas son dimetilsulfona, N-metilformamida, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, 1-metil-2-pirrolidona, tetrametilsulfona (también conocida como sulfolano), n-butironitrilo, sulfuro de dimetilo, imidazol, acetona, benzofenona, trimetilamina, clorhidrato de trimetilamina, cloruro de tetrametilamonio, N-óxido de piridina, cloruro de 1-etilpiridinio, cloruro de litio, bromuro de litio, cloruro sódico, bromuro de sodio, cloruro de potasio, bromuro de potasio y mezclas de los mismos.

25 La cantidad de agente de control/agente dispersante presente es preferentemente desde 0,1 hasta 6 equivalentes por equivalente de grupos haluro de ácido presentes en el sistema de monómeros. Los intervalos típicos de relación entre moles de agente de control y moles de grupos haluro de ácido presentes en el sistema de monómeros son desde 0,1 hasta 10, preferentemente 0,5 hasta 7, especialmente 0,7 hasta 5, particularmente preferentemente 1,5 hasta 2. Se podrían emplear cantidades superiores a 5 equivalentes, si se desea, por ejemplo hasta 10 equivalentes, por ejemplo 7 equivalentes. Sin embargo, normalmente no se logra efecto de control o dispersante adicional añadiendo mayores cantidades y, en general, significa que también se requiere más ácido de Lewis. Así, se prefiere usar no más de 5 equivalentes, más preferentemente entre 0,5 y 4 equivalentes y especialmente 1 a 3 o entre 0,5 y 2 o 2 a 4 (por ejemplo, 2 a 3) equivalentes por equivalente de grupos haluro de ácido. Una cantidad particularmente preferida de agente de control de base de Lewis es 1 equivalente por equivalente de grupos haluro de ácido, mientras que para el agente de control de tipo ácido carboxílico/ácido sulfónico, se prefieren especialmente 2 equivalentes por equivalente de grupos haluro de ácido.

35 La cantidad actual de agente de control añadida depende de, entre otras cosas, el agente de control particular usado, la naturaleza de los monómeros presentes y el tipo y la cantidad de ácido de Lewis empleado. Los intervalos dados se aplican particularmente a los agentes de control que contienen una funcionalidad ácido o base ácido, por ejemplo, los enumerados como (i) a (iv) anteriormente donde y o z es igual a 1. Para los agentes de control que contienen más de un grupo ácido o base por molécula, por ejemplo donde y o z no es 1, los equivalentes de agente de control y grupos haluro de ácido en los sistemas de monómero se pueden ajustar por consiguiente.

40 Muchos de los procesos de polimerización del estado de la técnica que emplean agentes de control son poco fiables hasta el punto de que no se puede predecir si resultará un gel complejo o dispersión. Se han usado sistemas de disolventes mixtos para promover la dispersión con respecto a la formación de gel. Mientras que dichos sistemas se pueden usar en los métodos descritos en el presente documento, esto no es esencial para lograr los efectos deseados. Por tanto, el presente proceso permite el uso de un único disolvente (por ejemplo, diclorometano) que facilita la retirada del disolvente; la dispersión de gotitas es más fácil de controlar, por ejemplo, el ácido benzoico puede dar dispersiones del polímero PEKK en diclorometano puro sin la necesidad de diluyentes adicionales tales como ciclohexano. El hecho de que no se requieran mezclas de disolventes facilita la retirada del disolvente (por ejemplo, se puede separar diclorometano por destilación a 41 °C con tasas de recuperación extremadamente altas). Por tanto, se prefiere el uso de un único disolvente en los procesos de la presente divulgación.

45 Además, también se pueden recuperar fácilmente agentes de control tales como ácido benzoico para el uso futuro cuando se llevan a cabo los métodos de la presente divulgación. La recuperación del agente de control ácido benzoico se facilita por el hecho de que el ácido tiene solubilidad muy baja en agua fría, pero alta solubilidad en agua caliente. Así, después de calentar la suspensión de polímero en agua después de la descomplejación, el polímero se puede recuperar por filtración y tras dejar que se enfríe el filtrado, se separa por cristalización el ácido benzoico facilitando su recuperación para un uso futuro. Un método alternativo de recuperación del ácido benzoico sería añadir hidróxido sódico suficiente para formar benzoato de sodio que es soluble en agua (1 g en 2 mL de agua), filtrar y aislar el

polímero y luego añadir un ácido tal como ácido clorhídrico al filtrado para volver a formar el ácido benzoico que precipitaría en el filtrado.

Una ventaja adicional de la presente divulgación es la reducción en la cantidad de agua necesaria para retirar los residuos de catalizador y agentes de control cuando se compara con la necesaria usando el proceso de gel y tubo. En el proceso de gel y tubo complejo, el polímero después de la descomplejación tiene una densidad aparente muy baja, algunas veces de tan solo 0,08 g/mL, requiriendo así el uso de grandes recipientes de procesamiento y grandes cantidades de agua para proporcionar una suspensión móvil. Usando el método de dispersión de la presente divulgación (es decir, el que implica un ácido carboxílico aromático o ácido sulfónico aromático o derivados de los mismos como agente de control), la densidad aparente del polímero aislado es mucho más alta, permitiendo así el uso de recipientes de procesamiento de volumen mucho menor y reduciendo significativamente la cantidad de agua requerida para purificar el polímero aislado.

La capacidad de recuperación del disolvente y el agente de control y la reducción en la cantidad de agua requerida en el proceso proporciona un proceso más sostenible y rentable que los métodos del estado de la técnica que requieren mezclas de disolventes, agentes de control que son difíciles de retirar y grandes cantidades de agua.

También se pueden usar agentes de polimerización tales como cloruro de tereftaloilo (TPC) y cloruro de isoftaloilo (IPC). Esto es opcional si se usa un monómero de autopolimerización.

Se usa un ácido de Lewis como catalizador. El término "ácido de Lewis" se usa para referirse a una sustancia que puede aceptar un par de electrones compartidos de otra molécula. Los catalizadores adecuados para su uso en el método de la presente divulgación incluyen tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, pentacloruro de antimonio, pentafluoruro de antimonio, tricloruro de indio, tricloruro de galio, tricloruro de boro, trifluoruro de boro, cloruro de cinc, cloruro férrico, cloruro estánico, tetracloruro de titanio y pentacloruro de molibdeno. Preferentemente, el catalizador es sustancialmente tricloruro de aluminio anhidro.

La cantidad de catalizador de ácido de Lewis usada variará dependiendo de los monómeros particulares y el medio de reacción seleccionado. Normalmente, la cantidad de ácido de Lewis requerida se calcula basándose en un ácido de Lewis para cada unidad de cetona, más una cantidad equimolar a la de base de Lewis, o agente de control, más hasta 20 % de exceso. Se pueden usar excesos mayores, pero no ofrecen ventaja significativa.

Los sistemas de catalizador alternativo para procesos electrófilos incluyen el uso de ácido trifluorometanosulfónico, con y sin P_2O_5 , y aquellos que usan mezclas de CF_3-COOH y CF_3-SO_3H con y sin P_2O_5 . Se pueden usar ácidos tereftálico e isoftálico en estas mezclas de superácidos. Por ejemplo, se puede producir PEKK a partir de EKKE más ácidos tereftálico e isoftálico en CF_3-SO_3H , usando CF_3-SO_3H como disolvente. CF_3-SO_3H reacciona con los ácidos tere/iso dando el anhídrido mixto carboxílico-sulfónico $CF_3-SO_2-O-CO-Ph-CO-O-SO_2-CF_3$ que en presencia de un grupo -H rico en electrones como en EKKE entonces elimina CF_3-SO_3H y forma una unidad de cetona. Como una alternativa a CF_3-SO_3H , se puede usar CF_3-COOH con algo de CF_3-SO_3H más P_2O_5 para retirar el agua producida.

Si fuera necesario, se pueden añadir agentes de terminación que no contienen un grupo amina (protegido o de otro modo) al medio de reacción de polimerización para terminar el polímero en al menos un extremo de la cadena de polímero. Esto termina el crecimiento continuado de esa cadena y controla el peso molecular resultante del polímero. El uso de estos agentes de terminación se puede usar, por tanto, para producir polímeros dentro de un estrecho intervalo de peso molecular seleccionado. En este aspecto, se pueden usar tanto agentes de terminación nucleófilos como electrófilos para terminar el polímero en cada extremo de la cadena. Dichos agentes de terminación, si se usan, se usarán además del agente de terminación que comprende $-NR_2$, $-NRH$ o una amina protegida, que se usa para producir los compuestos funcionalizados de la presente divulgación. El agente de terminación nucleófilo preferido de este tipo es 4-clorobifenilo, 4-fenoxibenzofenona, 4-(4-fenoxifenoxi)benzofenona, 4-bencenosulfonilfenil éter de bifenilo, y similares. Los agentes de terminación electrófilos típicos incluyen cloruro de benzóilo, cloruro de bencenosulfonilo y similares.

Los disolventes preferidos para la reacción de polimerización electrófila son hidrocarburos halogenados (por ejemplo, tetracloroetileno, 1,2,4-triclorobenceno, o-difluorobenceno, 2-dicloroetano, diclorobenceno, 1,1,2,2-tetracloroetano, particularmente orto-diclorobenceno, diclorometano etc.). Además, o alternativamente, se pueden usar diluyentes no clorados tales como ciclohexano, disulfuro de carbono, nitrometano, nitrobenzoceno, HF. El diclorometano (DCM) es particularmente preferido para su uso en la presente divulgación.

También se puede emplear un diluyente no prótico, si se desea. Ventajosamente, el diluyente debe ser inerte hacia las reacciones de Friedel-Crafts. Otros diluyentes incluyen, por ejemplo, diclorometano, disulfuro de carbono, o-diclorobenceno (es decir, orto- o 1,2-diclorobenceno), 1,2,4-triclorobenceno, o-difluorobenceno, 1,2-dicloroetano, ciclohexano, 1,1,2,2-tetracloroetano y mezclas de los mismos. Aunque se pueden usar estos diluyentes adicionales, no confieren ventaja significativa al proceso y pueden dar lugar a dificultades en la separación de los diluyentes usados para uso adicional. Un proceso que está sustancialmente libre de codisolvente es, por tanto, un aspecto preferido de la presente divulgación.

La cantidad de cualquier diluyente usado está lo más preferentemente en el intervalo de 10 mL a 400 mL, especialmente 50 mL a 200 mL de diluyente hasta 10 g de polímero. Se pueden usar, si se requiere, tanto concentraciones más altas como más bajas (preferentemente más altas).

5 Cuando se completa la polimerización electrófila, el polímero contiene catalizador de ácido de Lewis complejoado con cualquier grupo carbonilo (y posiblemente también con grupos éter). Se debe retirar el residuo de catalizador, es decir, el ácido de Lewis se debe descomplejar del polímero y retirar. Las descomplejación se puede llevar a cabo tratando la mezcla de reacción de polimerización con una base descomplejante, después de completarse la polimerización. La base descomplejante debe ser al menos tan básica hacia el ácido de Lewis como los grupos básicos en la cadena de polímero.

10 La cantidad de base descomplejante usada debe ser superior a la cantidad total de ácido de Lewis unido (complejado) y no unido presente en la mezcla de reacción y preferentemente es al menos dos veces la cantidad total de ácido de Lewis. Las bases descomplejantes típicas que se pueden usar incluyen agua, ácido clorhídrico acuoso diluido, metanol, etanol, acetona, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, piridina, dimetil éter, dietil éter, tetrahidrofurano, trimetilamina, clorhidrato de trimetilamina, sulfuro de dimetilo, tetrametilsulfona, benzofenona, cloruro de tetrametilamonio, isopropanol, ácido acético y similares. Se prefieren agua con hielo o ácido clorhídrico diluido enfriado para su uso en la presente divulgación.

El proceso electrófilo se puede llevar a cabo de un modo similar a las reacciones de polimerización en suspensión estándar. Las reacciones se llevan a cabo, en general, en una atmósfera seca y/o inerte, preferentemente seca, especialmente seca e inerte, por ejemplo, se pueden purgar los recipientes de reacción con aire seco, nitrógeno, argón o CO₂. Normalmente, el catalizador (por ejemplo, AlCl₃) se añade al disolvente enfriado (preferentemente diclorometano, preferentemente enfriado hasta muy por debajo de la temperatura ambiente, por ejemplo -20 °C) seguido por el agente de control (preferentemente ácido benzoico) seguido por los monómeros y el agente de terminación. Entonces se pueden añadir el monómero o mezclas de monómeros adicionales, si se requiere, en una disolución del mismo disolvente o como sólidos. El agente de control se puede añadir antes o después en la secuencia de adiciones, preferentemente después del catalizador y antes de los monómeros, siempre que la temperatura de la suspensión se mantenga por debajo de -10 °C durante la adición, preferentemente por debajo de -20 °C. Normalmente también se añaden en esta etapa los componentes de reacción adicionales, por ejemplo los agentes de terminación, diluyente adicional, etc. El agente de terminación se puede añadir después, incluso después de que la mezcla se haya calentado. Esto tiene el efecto de alterar la distribución de pesos moleculares, que puede ser ventajoso en algunos casos.

35 Cuando se va a producir un copolímero, el sistema de monómeros adecuado para formar unidades de arilétercetona se polimeriza antes, después, o al mismo tiempo que, el comonómero. Para la formación de copolímeros al azar, se pueden añadir todos los tipos de monómero y/o polimerizar juntos. Para la formación de copolímeros de bloque, se añade al menos un tipo de monómero después de que al menos otro haya polimerizado, por ejemplo el sistema de monómeros adecuado para formar unidades de arilétercetona se polimeriza antes o después del comonómero.

Entonces se deja normalmente que la masa de reacción resultante se caliente hasta temperatura ambiente mientras se agita vigorosamente en un reactor adecuadamente provisto de deflectores. Durante la polimerización, cualquier subproducto (por ejemplo, productos de condensación) (por ejemplo, cloruro de hidrógeno) puede ser atrapado y desechado. Después de agitar a temperatura ambiente durante una duración adecuada de tiempo (en general, 4 a 8 horas, preferentemente 6 horas), puede empezar el procesamiento / descomplejación combinando toda la masa de reacción con base descomplejante (por ejemplo, agua con hielo). Se debe tener cuidado para evitar que la temperatura de la mezcla descomplejante suba por encima de la temperatura ambiente (+25 °C). Antes de la descomplejación de la masa de reacción, normalmente es una suspensión naranja y después de completarse la descomplejación la masa es normalmente una suspensión blanca como la nieve/blanquecina. Entonces se agita la masa a temperatura ambiente o por debajo de la temperatura ambiente dando el producto de polímero final.

La retirada de disolvente de este producto se puede llevar a cabo por cualquier método convencional, aunque normalmente esto será mediante destilación. Se puede lograr más purificación por métodos conocidos, por ejemplo filtración en caliente de la suspensión dando el producto de polímero, normalmente como un residuo blanco como la nieve/blanquecino. El enfriamiento de los filtrados combinados, que incluye cualquier lavado con ácido (por ejemplo, hasta 5 °C) da como resultado la recuperación de cualquier ácido benzoico usado como agente de control mediante cristalización. Usando estos métodos, se puede recuperar hasta 95 % del disolvente, normalmente diclorometano, junto con hasta 90 % del agente de control (por ejemplo, cuando el agente de control es ácido benzoico o un derivado de ácido benzoico).

55 Se considera que los polímeros producidos a modo de los métodos descritos en el presente documento forman un aspecto adicional de la presente divulgación.

Así, en un aspecto adicional, la presente divulgación proporciona un polímero de poliarilétercetona funcionalizada con amina (por ejemplo, terminada en amina), o copolímero de imida o sulfona del mismo, obtenible por cualquier proceso como se describe en el presente documento (preferentemente en forma de partículas).

En un aspecto, la presente divulgación proporciona partículas de un polímero de poliarilétercetona funcionalizada con amina (por ejemplo, terminada en amina), o copolímero de imida o sulfona del mismo y análogos protegidos con amina del mismo, obtenidas u obtenibles por un método que comprende la etapa de polimerizar un sistema de monómeros en un medio de reacción que comprende:

- 5 (i) un agente de terminación que comprende $-NR_2$, $-NRH$ o un grupo amino protegido,
- (ii) un ácido de Lewis y
- (iii) y un agente de control que comprende un ácido carboxílico aromático, un ácido sulfónico aromático, o un derivado del mismo.

10 Una ventaja adicional de la presente divulgación es que el proceso, cuando se lleva a cabo con el agente de control basado en ácido carboxílico o ácido sulfónico descrito en el presente documento, puede dar partículas de polímero, es decir, el polímero en forma de partícula, por ejemplo, esferas de poliarilétercetona funcionalizadas y copolímeros de imida o sulfona de las mismas, por ejemplo PEKK. Es particularmente ventajosa la provisión de partículas esféricas directamente a partir del proceso de producción de polímeros, ya que significa que no se necesitan las costosas etapas de procesamiento adicionales, tales como molienda y tamizado. En su lugar, el proceso da partículas esféricas
15 directamente. Además, las partículas esféricas producidas según la presente divulgación son más uniformes en forma en vez de las partículas rugosas que se producirían por trituración.

Las partículas de poliarilétercetona funcionalizadas no han sido, hasta ahora, obtenibles, y así forman un aspecto preferido de la presente divulgación. Por tanto, la presente divulgación proporciona partículas, por ejemplo partículas esféricas o sustancialmente esféricas de los polímeros funcionalizados con amina de la presente divulgación.

20 Para procesos que no dan directamente como resultado partículas, se pueden triturar los materiales de polímero resultantes dando partículas, si se requiere.

La forma de la partícula puede ser irregular, por ejemplo, en forma de pastilla para chupar, fibrosa o en forma de varilla, preferentemente con una relación de aspecto entre 1,5 y 10 (donde $R = a/b$, "a" es la dimensión más grande, y "b" es la dimensión más pequeña), sin embargo, en realizaciones preferidas las partículas de polímero son principalmente,
25 es decir, sustancialmente, esféricas, preferentemente de forma sustancialmente esférica con una relación de aspecto (R) de aproximadamente 1 a 1,5. La morfología del polímero está en un estado semicristalino con un grado de cristalinidad superior a 5 % para conferir buena resistencia a los productos químicos y baja captación de humedad. La estructura física de las partículas puede variar de ser estructura sólida (alta densidad; por ejemplo, densidad de 1,3 g/cm³ o mayor) a celular (densidad de <1 g/cm³), o una combinación de las dos.

30 Por "tamaño de partículas" se indica el diámetro de las partículas. Las partículas según la presente divulgación tienen ventajosamente tamaños de partículas (por ejemplo, como se mide con un analizador del tamaño de partículas Malvern Mastersizer) de 0,1 a 3000 μm , preferentemente 1 a 500 μm , especialmente preferentemente 1 a 100 μm , particularmente 10 a 200 μm , por ejemplo 50 a 100 μm .

Preferentemente, las partículas tienen una dimensión que es 75 μm o menos, por ejemplo 10 a 50 μm .

35 Especialmente preferentemente, las partículas son sustancialmente partículas esféricas que tienen diámetro de inferior a 75 μm .

Preferentemente, las partículas son de forma sustancialmente esférica con una relación de aspecto (R) de aproximadamente 1 a 1,5.

40 Normalmente, al menos 25 % (en volumen) de las partículas son inferiores a 100 μm de diámetro, preferentemente al menos 50 %, por ejemplo al menos 75 %. Alternativamente, o además, al menos 20 % de las partículas son inferiores a 70 μm , preferentemente al menos 40 %, por ejemplo al menos 60 %.

Las partículas tienen preferentemente un coeficiente de variación (CV) inferior a 20 %, por ejemplo inferior a 10 %, más preferentemente inferior a 5 %, todavía más preferentemente inferior a 2 %. El CV se determina en porcentaje como $CV = 100 \times \text{media de la desviación estándar}$, donde la media es el diámetro de partículas medio y la desviación estándar es la desviación estándar en el tamaño de partículas. El CV se calcula preferentemente en la moda principal, es decir, ajustando una curva de distribución monomodal a la distribución detectada del tamaño de partículas. Así, algunas partículas por encima o por debajo del tamaño de la moda pueden ser descontadas en el cálculo que se puede basar, por ejemplo, en aproximadamente 90 % del número total de partículas (es decir, de partículas detectables). Dicha determinación de CV se puede realizar en un analizador del tamaño de partículas Malvern Mastersizer.

50 Preferentemente, los polímeros o copolímeros de la presente divulgación tienen un peso molecular medio ponderal (M_w) de al menos 8.000, preferentemente superior a 9.000, especialmente superior a 10.000, más específicamente, en el intervalo de 8.000 - 162.000, más preferentemente, 26.000 - 162.000. El M_w como se desvela en el presente documento se puede determinar por cromatografía de exclusión molecular (GPC).

Preferentemente, los polímeros o copolímeros de la presente divulgación tienen una viscosidad inherente (VI) de al menos 0,2 dL/g, por ejemplo al menos 0,28 dL/g, especialmente al menos 0,4 dL/g, particularmente preferentemente al menos 0,5 dL/g. Los intervalos preferidos son 0,4 -1,7 dL/g, por ejemplo 0,6 -1,5 dL/g. La VI como se trata en el presente documento se puede medir usando un viscosímetro convencional.

- 5 Preferentemente, los polímeros o copolímeros de la presente divulgación tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 140 °C como se mide por calorimetría diferencial de barrido (DSC), más específicamente, en el intervalo de 140 - 178, especialmente al menos 144 °C, particularmente preferentemente al menos 148 °C, por ejemplo 158 - 178 °C.

- 10 El tamaño de las partículas de polímero se puede controlar variando la cantidad de dispersante añadido, la cantidad de polímero por unidad de volumen de disolvente, la velocidad del agitador, el diseño de las paletas del agitador, la tasa de la rampa de temperatura, el diseño del reactor y/o la adición de deflectores para crear turbulencia. Se pueden emplear otras técnicas bien conocidas en la química de polímeros de dispersión. Sin embargo, el presente inventor ha encontrado sorprendentemente que no solo puede la presente divulgación proporcionar partículas esféricas de PAEKs por primera vez, sino que el método permite controlar el tamaño de partículas (por ejemplo, la distribución y/o media) variando la cantidad de agente de control (preferentemente ácido benzoico) usado.

Se ha encontrado que aumentar la cantidad de agente de control basado en ácido carboxílico/sulfónico con respecto a la cantidad de monómeros da como resultado la disminución del tamaño de partículas promedio. Se describen en el presente documento intervalos de relación típicos de moles de agente de control y moles de grupos haluro de ácido presentes en el sistema de monómeros.

- 20 La cantidad real de agente de control añadida depende, entre otras cosas, del agente de control particular usado, la naturaleza de los monómeros presentes y el tipo y cantidad de ácido de Lewis empleado. Como se observa anteriormente, los intervalos dados se aplican particularmente a los agentes de control que contienen una funcionalidad ácido carboxílico o ácido sulfónico, por ejemplo, los listados como (i) a (iv) anteriormente donde y o z es igual a 1. Para los agentes de control que contienen más de un grupo ácido por molécula, por ejemplo donde y o z no es 1, los equivalentes de agente de control y grupos haluro de ácido en los sistemas de monómeros se pueden ajustar en consecuencia.

- 25 Las cantidades relativas más altas de agente de control pueden producir partículas de un tamaño de partículas de moda más pequeña que las cantidades más bajas de agente de control. Se ha encontrado que controlar el tamaño de partículas es particularmente apto para PAEKs en que las unidades enlazadas en 1,4 están presentes en 50 % o más en peso.

- 30 Además de disminuir el tamaño de las partículas producido, el aumentar la cantidad relativa de agente de control usada puede dar como resultado que se formen partículas extremadamente pequeñas. Por ejemplo, se han registrado partículas de menos de un micrómetro, es decir, tan pequeñas como 0,275 μm . Si se desean partículas muy pequeñas, se puede elegir la cantidad de agente de control (y/u otros factores conocidos por influir en el tamaño de partículas en las reacciones de polimerización) para optimizar la cantidad de partículas más pequeñas y las partículas más pequeñas retiradas de la mezcla de producto, por ejemplo usando técnicas convencionales tales como tamizado, clasificación por aire (por ejemplo, elutriación con aire), fotoanálisis, métodos de recuento óptico, métodos de recuento de electrorresistencia, técnicas de sedimentación, métodos de difracción láser, espectroscopía acústica, espectroscopía de atenuación ultrasónica, etc.

- 40 Variando la cantidad de agente de control y separando las partículas basándose en su tamaño, la presente divulgación permite que se produzcan PAEKs de tamaños de partículas clasificados. Esto presta al polímero a una variedad de aplicaciones diferentes ya que se puede controlar el intervalo de tamaño de las partículas para adecuar el uso final. Por ejemplo, se podrían usar partículas muy pequeñas (por ejemplo, inferior al micrómetro) para la impregnación de polvo de materiales compuestos.

- 45 Así, la presente divulgación proporciona un método de producción de una poliarilétercetona funcionalizada con amina como se describe en el presente documento, que tiene una distribución del tamaño de partículas seleccionada, comprendiendo dicho método las siguientes etapas:

(i) polimerizar un sistema de monómeros en un medio de reacción que comprende:

(a) un ácido de Lewis;

- 50 (b) un agente de control que comprende un ácido carboxílico aromático, un ácido sulfónico aromático, o un derivado de los mismos; y

(c) un agente de terminación que comprende $-\text{NR}_2$, $-\text{NRH}$ o un grupo funcional de amina protegida

y

(ii) ajustar la relación de agente de control y monómeros en el sistema de monómeros por lo que se controla la distribución del tamaño de partículas.

Preferentemente, el tamaño de partículas se selecciona ajustando la relación entre moles de agente de control de tipo ácido carboxílico/sulfónico y moles de grupos haluro de ácido presentes en el sistema de monómeros. Las relaciones típicas de moles de agente de control y moles de grupos haluro de ácido presentes en el sistema de monómeros son desde 0,1 hasta 10, preferentemente 0,5 hasta 7, especialmente 0,7 hasta 5, particularmente preferentemente 1,5 hasta 2.

Visto desde un aspecto adicional, la presente divulgación proporciona copolímeros de poliarilétercetona-imida o copolímeros de poliarilétercetona-sulfona funcionalizados con amina (por ejemplo, terminados en amina) y análogos de amina protegida de los mismos.

Los polímeros y partículas esféricas de polímero anteriormente mencionados forman un aspecto adicional de la presente divulgación, como lo hacen sus usos y artículos/materiales compuestos que los comprenden. Así, la presente divulgación proporciona partículas, por ejemplo partículas sustancialmente esféricas, de polímero de poliarilétercetona funcionalizado con amina (por ejemplo, terminado en amina), o copolímero de imida o sulfona del mismo, como se describe en el presente documento.

Las composiciones que comprenden PAEKs funcionalizadas como se describe en el presente documento, especialmente las partículas esféricas de PAEKs funcionalizadas con amina, pueden contener o comprender las partículas (por ejemplo, partículas esféricas) de PAEKs funcionalizadas con amina en una matriz adecuada, por ejemplo otro polímero, tal como un termoplástico o termoestable. Las partículas también pueden ser utilizadas como polvos en materiales compuestos de fibra impregnados en polvo.

Las partículas de polímero pueden ser sólidas, huecas o porosas, por ejemplo, porosas con una envoltura externa. En el caso en el que se formen partículas porosas o huecas, éstas se pueden usar para encapsular o soportar materiales, por ejemplo, agentes activos para conferir funcionalidad adicional al polímero. Por ejemplo, la estructura celular de partículas de la presente divulgación puede permitir la penetración de resina termoestable líquida para infundir y reaccionar para formar una red interpenetrante en la superficie del artículo.

Los grupos funcionales de los materiales de la presente divulgación se pueden usar para fijar el polímero (por ejemplo, partículas de polímero) covalentemente a otros materiales, por ejemplo otros polímeros, y se pueden usar, por ejemplo, en la producción de materiales poliméricos endurecidos.

Los polímeros de la presente divulgación se pueden mezclar con otros polímeros para producir mezclas de polímeros aptas para una variedad de fines. Además, los artículos que comprenden los polímeros de la presente divulgación forman un aspecto adicional de la presente divulgación.

La presente divulgación se describirá ahora adicionalmente por los siguientes ejemplos no limitantes y figuras.

La FIG. 1 muestra las partículas de PEKK funcionalizadas producidas con diferentes relaciones tere:iso (T: I), producidas según los Ejemplos 1 (100:0), 2 (80:20) y 4 (60:40). La FIG. 2 muestra el esqueleto del copolímero PEKK imida y versiones reticuladas producidas según los Ejemplos 9 y 5 a diferentes aumentos que muestran características de tamaño, forma y superficie

Las FIGS. 3 y 4 son imágenes de micrografía electrónica de barrido (SEM) de partículas de polímero de PEKK con grupos terminales reactivos con amina producidas según el Ejemplo 2 con la relación T:I de 80:20 a aumentos de 500X y 2000X, respectivamente. Estas imágenes muestran partículas esféricas que tienen en promedio 50-60 μm de diámetro con cierta aglomeración de las partículas como se muestra en la FIG. 3. Las características superficiales de la partícula esférica como se muestran en la FIG. 4 tienen características similares a una "pasa", en la que las fisuras y rugosidades se formaron posiblemente debido a la contracción de la partícula al precipitar en la disolución.

La Tabla 1 muestra la información clave para las partículas de PEKK no funcionalizadas (es decir, sin grupos terminales de amina, preparadas según el método del documento de patente WO 2011/004164) y funcionalizadas con grupos terminales de amina obtenidas según una realización de la presente divulgación. Las viscosidades inherentes de ambos polímeros fueron similares, que indica pesos moleculares similares. La partícula de PEKK funcionalizada usó la vía de protección de trifluoroacetilo que se retiró tratando las partículas con una base fuerte para retirar el grupo protector de trifluoroacetilo para obtener el grupo terminal de amina reactivo.

Tabla 1

| ID de partícula | Viscosidad inherente (dL/g) | Agente de terminación |
|-------------------|-----------------------------|-----------------------|
| No funcionalizada | 0,31 | Ninguno |
| Funcionalizada | 0,28 | CF ₃ -EC |

Ejemplo 1: Método para la producción de toda la 1,4-(100:0) PEKK con funcionalidad de NH₂ terminal, 5 % fuera del equilibrio

5 El recipiente de reacción fue un recipiente de reacción de vidrio de cinco litros encamisado de fondo redondo con una salida inferior y cuatro deflectores. Se dispuso diclorometano (2500 mL) en el recipiente de reacción que se equipó con un agitador superior con un cabezal de anclaje más dos paletas intermedias fijadas a 90°, una entrada de sólidos, una entrada de nitrógeno y un termopar. La temperatura del recipiente se controló por una unidad refrigeradora/calefactora externa de Julabo y se registró usando el software Julabo EasyTemp.

10 El recipiente se purgó con nitrógeno y el diclorometano se enfrió hasta -20 °C con agitación a 200 rpm, esta tasa de agitación se usó durante toda la adición de todos los reactantes. Se retiró la purga de nitrógeno durante las adiciones de sólido, pero se reconectó durante periodos de enfriamiento más largos. Se añadió cloruro de aluminio (AlCl₃) (764,8 g; 5,74 M) al diclorometano enfriado dando como resultado un pequeño incremento de temperatura. Al enfriar de nuevo hasta -20 °C, se añadió lentamente ácido benzoico (292,96 g; 2,399 M) a la suspensión de AlCl₃ tal como para
15 mantener la temperatura de la suspensión por debajo de -10 °C. La suspensión de diclorometano desarrolló un color amarillo debido al cloruro de aluminio; la mayoría de él siguió en el fondo del recipiente. Entonces se dejó enfriar la mezcla de reacción de nuevo hasta -20 °C.

Manteniendo la mezcla de reacción por debajo de -5 °C, se añadió cuidadosamente en porciones 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno (EKKE) 265,99 g; 0,5653 M). En este momento, la mezcla viró a naranja opaco brillante. Se transfirió el monómero restante lavando con porciones de aproximadamente 4 x 50 mL (200 mL) de diclorometano. Se
20 añadió cuidadosamente cloruro de tereftaloilo (TPC) (120,81 g; 0,5951 M) a una tasa de manera que se permitiera que la mezcla subiera por encima de -10 °C. Se transfirieron los residuos de cloruro de tereftaloilo al recipiente lavando con aproximadamente 200 mL de diclorometano en tres porciones.

Finalmente, el grupo terminal ("CF₃-EC"), 2,2,2-trifluoro-N-(4-fenoxifenil)acetamida (16,69 g; 0,0596 M) obtenible de Chem Bridge Corporation, San Diego, EE. UU., y purificado antes de uso se añadió con sus lavados, junto con los 100 mL restantes de diclorometano. La velocidad del agitador aumentó hasta 500 rpm y se mantuvo durante el tiempo de
25 reacción. La mezcla de reacción se calentó lentamente hasta 5 °C, luego después de 10 minutos hasta 20 °C, donde se mantuvo constante durante todo el tiempo de reacción. Después de aproximadamente 30 minutos, todos los sólidos se habían disueltos formando una disolución naranja rojiza. Después de este punto, empezaron a formarse las
30 partículas dispersadas. La mezcla de reacción se agitó rápidamente durante cinco horas. Algunas veces es necesario añadir 500 mL adicionales de diclorometano para sustituir el material que se evapora durante la reacción. Si la reacción se lleva a cabo en un recipiente presurizado, esto no será necesario. Durante esta fase, se sustituyó la purga de nitrógeno con una trampa para recoger y neutralizar el cloruro de hidrógeno desprendido durante la reacción.

Se retiró la mezcla de reacción del recipiente por la salida del fondo.

35 Se retira la mezcla de reacción del recipiente de reacción y se aísla por filtración a vacío a través de un síner. Se transfirió el sólido naranja y se descomplejó en aproximadamente tres litros de agua desionizada helada con agitación para producir un producto blanco en partículas. Durante la descomplejación, la mezcla no debe alcanzar más de 5 °C. El filtrado también se vierte en agua con hielo para la descomplejación y deposición. El polímero sigue en agua desionizada hasta el procesamiento. Antes del procesamiento, las partículas de polímero deben ser completamente
40 blancas, sin residuos naranjas.

Los procedimientos de procesamiento normalmente se llevan a cabo usando una placa caliente agitadora. Se logra agitación constante con una gran barra magnética agitadora. Un procedimiento de procesamiento representativo para una polimerización de PEKK llevado a cabo en un reactor de un litro es del siguiente modo:

- Dejar reposar/agitar en agua desionizada durante la noche a temperatura ambiente.
- 45 • Se filtra y se añade lentamente a 1,5 litros de agua desionizada caliente agitada para retirar el diclorometano residual
- Se añaden 100 mL de ácido clorhídrico concentrado, se hierve durante 1 hora, se filtra, se lava con 500 mL de agua desionizada, se filtra

- Suspender en 2 litros de agua desionizada, se hierve durante 1 hora, se filtra, se lava con 500 mL de agua desionizada, se filtra

Repetir lo anterior.

- 5 • Suspender en 2 litros de agua desionizada llevada a pH 13 con disolución de amoníaco (~30 mL), se hierve durante 1 hora, se filtra, se lava con 500 mL de agua desionizada, se filtra
- Suspender en 2 litros de agua desionizada, se hierve durante 1 hora, se filtra, se lava con 500 mL de agua desionizada, se filtra
- Se aísla polvo de PEKK de color crema pálido

10 Durante este proceso, se retiran los grupos protectores de trifluoroacetilo de los grupos terminales dejando funcionalidad de amina terminal libre.

Primero se secó el polvo a 120 °C durante la noche, o hasta que esté seco, en un horno de aire. El polvo se volvió a secar entonces a 200 °C durante la noche en un horno de vacío donde el horno se evacuó continuamente.

Rendimiento seco ~ 270 g: 80 % de rendimiento. El proceso produce una cantidad razonable de partículas muy finas y muchas de éstas se pierden durante las etapas de filtración.

15 La VI del polímero resultante fue 0,85 dL/g. T_g fue 182 °C; T_m (temperatura de fusión) fue 396 °C. Se confirmó la presencia del grupo amina primaria usando la prueba de ninhidrina y el espectro de infrarrojos de la FIG 5.

Ejemplo 1a: Comparación de valores de VI para polímeros funcionalizados y no funcionalizados

20 Como en la Tabla 1 anterior, se encontró que el valor de VI para el polímero del Ejemplo 1 (0,85 dL/g) era comparable al encontrado para un análogo no funcionalizado (es decir, terminado no en amina), estando el último terminado usando un grupo benzoilo y que tiene un valor de VI de 0,91 dL/g. Se preparó el polímero no funcionalizado según un método similar al del Ejemplo 2 del documento de patente WO 2011/004164 (estando este método 3,5 % fuera del equilibrio, mientras que el Ejemplo 2 del documento de patente WO 2011/004164 estaba 2,24 % fuera del equilibrio).

Los reactivos usados para producir la PEKK no funcionalizada fueron:

- 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno - 0,1063 M - 50 g
- 25 cloruro de tereftaloilo - 0,08204 M - 16,655 g
- cloruro de isoftaloilo - 0,02051 M - 4,163 g
- ácido benzoico - 0,41 M - 50 g
- tricloruro de aluminio - 1,002 M - 133,64 g
- cloruro de benzoilo - 0,003754 M - 0,5277 g
- 30 diclorometano 450 mL

35 A un matraz de reacción de 700 mL equipado con un agitador mecánico, que había sido purgado con nitrógeno seco, se añadió el 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno junto con 300 mL de diclorometano. Habiéndose enfriado la suspensión hasta -20 °C, se añadió lentamente el tricloruro de aluminio anhidro para no subir la temperatura de la suspensión por encima de -10 °C y para minimizar cualquier salpicadura de las paredes del reactor. Después del enfriamiento de nuevo hasta -20 °C, se añadió a la suspensión una mezcla de cloruro de isoftaloilo y cloruro de tereftaloilo, junto con 100 mL adicionales de diclorometano. A -20 °C también se añadió el ácido benzoico, seguido por el cloruro de benzoilo como agente de terminación.

40 Mientras se agitaba a 100 rpm, se dejó que la masa de reacción se calentara hasta temperatura ambiente sin calentamiento adicional. Durante este periodo, el color de la masa de reacción cambió de amarillo a naranja pálido. A medida que la masa mostró signos de separación de fases, se aumentó la velocidad del agitador hasta 350 rpm y esta velocidad se mantuvo durante la duración de la síntesis. Durante la polimerización, se desprendió cloruro de hidrógeno que se atrapó y desechó de forma segura.

45 Después de agitar a temperatura ambiente durante 6 horas, se vertió la masa de reacción en 5 litros de agua con hielo (se debe tener cuidado para evitar que la temperatura de la mezcla descomplejante suba por encima de la temperatura ambiente). Entonces se agitó la masa acuosa a temperatura ambiente durante 4 horas o hasta que toda la coloración naranja haya desaparecido dejando una masa blanca como la nieve.

- 5 Habiéndose transferido la masa blanca a un recipiente adecuado, se calentó el recipiente y se separó por destilación el diclorometano. Habiéndose retirado todo el diclorometano, la masa se llevó a reflujo y se sometió a reflujo durante 1 hora, tras lo cual se filtró la suspensión mientras estaba caliente. Aunque se dejó el filtrado, se añadió el polímero sólido blanco a 3 litros adicionales de agua desionizada y se llevó a reflujo. Esto se repitió dos veces más y en cada caso el filtrado se añadió al filtrado inicial y se dejó enfriar. Entonces se secó el polvo de polímero durante la noche a 150 °C bajo un vacío parcial. Al enfriarse, cristalizó el ácido benzoico en los filtrados combinados. El rendimiento de ácido benzoico se potenció enfriando los filtrados hasta 5 °C.

Ejemplo 2: Método para la producción de 1,4:1,3 - (80:20) PEKK con funcionalidad NH₂ terminal, 5 % fuera del equilibrio

- 10 Esto se llevó a cabo exactamente del mismo modo que en el Ejemplo 1, pero donde las cantidades de cloruros de tereftaloilo (TPC) e isoftaloilo (IPC) fueron 73,69 g, 0,3630 M y 47,12 g 0,2321 M respectivamente.

La VI del polímero resultante fue 0,81 dL/g. T_g 165 °C; T_m 355 °C.

Ejemplo 3: Método para la producción de 1,4; 1,3 - (70:30) PEKK con funcionalidad NH₂ terminal, 5 % fuera del equilibrio

- 15 Esto se llevó a cabo exactamente del mismo modo que en el Ejemplo 1, pero donde las cantidades de los cloruros TPC e IPC fueron 50,13 g, 0,2470 M y 70,68 g 0,3481 M respectivamente.

La VI del polímero resultante fue 0,79 dL/g. T_g 160 °C; T_m 338 °C.

Ejemplo 4: Método para la producción de 1,4; 1,3 - (60:40) PEKK con funcionalidad NH₂ terminal, 5 % fuera del equilibrio

- 20 Esto se llevó a cabo exactamente del mismo modo que en el Ejemplo 1, pero donde las cantidades de los cloruros TPC e IPC fueron 26,58 g, 0,1309 M y 94,23 g 0,4642 M respectivamente.

La VI del polímero resultante fue 0,83 dL/g. T_g fue 158 °C.

Ejemplo 5: Método para la producción de 1,4; 1,3 - (80:20) PEKK con funcionalidad NH₂ terminal, 5 % reticulado, 5 % fuera del equilibrio

- 25 Esto se llevó a cabo usando el procedimiento en el Ejemplo 1 usando los siguientes reactivos:

| | |
|--------------------------------------|---------------------|
| EKKE | 267,88 g (0,5693 M) |
| TPC | 68,39 g (0,3369 M) |
| IPC | 45,67 g (0,2249 M) |
| Cloruro de 1,3,5-bencenotricarbonilo | 5,25 g (0,025 M) |
| Ácido benzoico | 289,16 g (2,37 M) |
| Tricloruro de aluminio | 750,43 g (5,63 M) |
| CF ₃ -EC | 16,84 g (0,0599 M) |

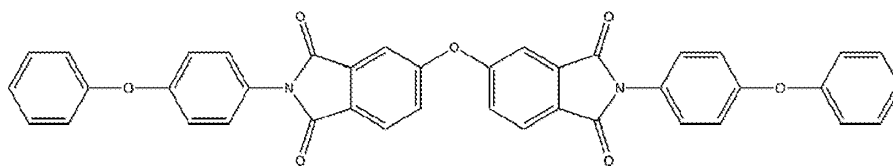
Nota: Esto es basándose en la concentración de grupos terminales.

La conc. total de grupos terminales de cloruro de ácido es $(0,3369 + 0,2249) \times 2 + 0,025 \times 3 = 1,1986$. 5 % fuera del equilibrio es $0,95 \times 1,1986 = 1,1387$ o 0,5693 M de EKKE = 267,88 g. CF₃-EC requerido es $1,1986 - 1,1387 = 0,0599$ M = 16,85 g.

- 30 La VI del polímero resultante fue 1,5 dL/g. T_g 166 °C; T_m 352 °C.

Ejemplo 6: Método para la producción de una PEKK-imida (70:30), todo tereftaloilo con funcionalidad NH₂ terminal, 5 % fuera del equilibrio

Esto se llevó a cabo usando el procedimiento en el Ejemplo 1, donde algo del EKKE está sustituido por el monómero de bis-imida 5,5'-oxibis(2-(4-fenoxifenil)isoindolin-1,3-diona) "EIEIE".



EIEIE

Los reactivos fueron:

| | |
|------------------------|---------------------|
| EKKE | 139,64 g, (0,2968) |
| EIEIE | 81,99 g, (0,1272 M) |
| TPC | 90,62 g, (0,4463 M) |
| Ácido benzoico | 218 g, (1,785 M) |
| Tricloruro de aluminio | 612,38 g, (4,593 M) |
| CF ₃ -EC | 12,54 g, (0,0446 M) |

La VI del polímero resultante fue 0,78 dL/g. T_g 178 °C; T_m 342 °C.

Ejemplo 7: Método para la producción de 80:20 de PEKK con grupos terminales NH₂; 5 % fuera del equilibrio

- 5 El recipiente de reacción fue un recipiente de reacción de vidrio de dos litros encamisado de fondo redondo. Se dispuso diclorometano en el recipiente de reacción equipado con un agitador superior con un cabezal de anclaje, una entrada de sólidos, una entrada de nitrógeno y un termómetro.

Se añadió diclorometano (500 mL) al recipiente que se purgó con nitrógeno seco enfriado hasta -20 °C con agitación a 200 rpm. Se agitó constantemente la mezcla en el recipiente de reacción a una tasa de aproximadamente 200 rpm durante las siguientes adiciones. Se retiró la purga de nitrógeno durante las adiciones, pero se reconectó durante periodos de enfriamiento más largos. Se añadió cloruro de aluminio (80,56 g; 0,6042 M), seguido por dimetilsulfona (15,25 g; 0,162 M), no dejando que la mezcla subiera por encima de -10 °C debido a las exotermas. El diclorometano desarrolló un color amarillo, debido al cloruro de aluminio, la mayoría de él permaneció en el fondo del recipiente. Entonces se dejó que la mezcla de reacción se enfriara de nuevo hasta -20 °C.

- 15 Se añadió cuidadosamente una mezcla de cloruro de tereftaloilo (9,6657 g; 0,0476 M) y cloruro de isoftaloilo (6,7305 g; 0,03315 M) a una tasa para no permitir que la mezcla subiera por encima de -10 °C. Se transfirieron los cloruros de ácido restantes lavando con aproximadamente 50 mL de diclorometano en tres porciones. Se añadió cuidadosamente 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benzo (40 g; 0,085 M) a una tasa para no permitir que la mezcla subiera por encima de -5 °C. En este momento la mezcla viró a naranja opaco brillante. Se transfirió el monómero restante lavando con aproximadamente 50 mL de diclorometano en tres porciones.

Finalmente, se añadió (CF₃-EC) 2,2,2-trifluoro-N-(4-fenoxifenil)acetamida (2,3849 g; 0,00848 M) con sus lavados (50 mL) de diclorometano. Se mantuvo la velocidad del agitador a 200 rpm y se mantuvo durante el tiempo de reacción. Se calentó la mezcla de reacción lentamente hasta 5 °C, luego después de 10 minutos hasta 20 °C, donde se mantuvo constante durante todo el tiempo de reacción. Tras el calentamiento, se retiró la purga de nitrógeno y se capturó el cloruro de hidrógeno desprendido usando una disolución acuosa de bicarbonato sódico. Después de aproximadamente 30 minutos, todos los sólidos se habían disueltos formando una disolución naranja rojiza. Después de este punto, la mezcla de reacción se separó en fases y se formó un gel con el tiempo. Después de la gelificación completa, se detuvo el agitador y se mantuvo la mezcla a +20 °C durante entre 4 y 5 horas. Al final del tiempo de reacción, se retiró el gel del recipiente. Se descomplejó el complejo de polímero en agua con hielo usando una mezcladora de 4 L de Waring dando un sólido blanco como la nieve. Cuando se descomplejó completamente, se separó por filtración el polímero y se lavó con 1,5 L de agua desionizada. Se volvió a suspender la pelusa de polímero en 2 L de agua desionizada y se dejó la agitación durante la noche bajo un flujo de aire filtrado para retirar la mayoría del diclorometano.

Antes del procesamiento, las partículas de polímero deben ser completamente blancas, sin quedar partes naranjas.

- 35 Procedimiento de procesamiento:

- Dejar reposar/agitar en agua desionizada durante la noche a temperatura ambiente.
- Se filtró y se añadió lentamente a 1,5 litros de agua desionizada caliente agitada para retirar el diclorometano residual

- Se añadieron 100 mL de ácido clorhídrico concentrado, se hirvió durante 1 hora, se filtró, se lavó con 500 mL de agua desionizada, se filtró
- 1,5 litros de agua desionizada, se hirvió durante 1 hora, se filtró, se lavó con 500 mL de agua desionizada, se filtró
- 5 • 1,5 litros de agua desionizada, se hirvió durante 1 hora, se filtró, se lavó con 500 mL de agua desionizada, se filtró
- Se llevaron 1,5 litros de agua desionizada a pH 13 con disolución de amoníaco (-30 mL), se hirvió durante 1 hora, se filtró, se lavó con 500 mL de agua desionizada, se filtró
- 10 • 1,5 litros de agua desionizada, se hirvió durante 1 hora, se filtró, se lavó con 500 mL de agua desionizada, se filtró
- Se aisló polvo de PEKK blanquecino

El polímero se secó durante la noche a vacío a 125 °C seguido por secado adicional a 200 °C a vacío también durante la noche.

- 15 El polímero resultante tuvo una VI de 0,6 dL/g. Se confirmaron la estructura del polímero y la presencia de grupos de amina secundaria libres (no protegidos) por espectroscopía RMN ¹H, ¹³C y FT-IR. Los grupos de amina secundaria también se indicaron usando ninhidrina. Los estudios de DSC mostraron que el polímero tenía una T_g a 160 °C y T_m entre 355 - 362 °C.

Otros ejemplos a 3 %, 4 % y 7 % fuera del equilibrio fueron similarmente preparados y caracterizados, junto con ejemplos donde las relaciones entre tereftaloílo e isoftaloílo fueron 100:0, 90:10, 70:30 y 60:40.

- 20 Se obtuvieron resultados similares usando N-acetil-4-fenoxianilina en lugar de 2,2,2-trifluoro-N-(4-fenoxifenil)acetamida (CF₃-EC). Sin embargo, se necesitó prolongar los tiempos de procesamiento para garantizar la completa retirada del grupo protector menos reactivo.

Ejemplo 8 - Síntesis de 70:30 de PEKK terminado en amina



- 25 Se enfrió hasta -20 °C bajo una purga de nitrógeno un recipiente de reacción encamisado de 2 L equipado con un agitador eficiente, termómetro, entrada de nitrógeno y salida de gas, que contiene 1 L de diclorometano anhidro. Al diclorometano agitado en frío se añadieron 113,6 g (0,852 moles) de tricloruro de aluminio anhidro. Durante esta adición, la temperatura del diclorometano ascendió hasta -12 °C. Después de volverse a enfriar hasta -15 °C, se añadieron lentamente a la suspensión 20,19 g (0,2145 moles) de dimetilsulfona manteniendo la temperatura de la suspensión por debajo de -5 °C. A -10 °C, se añadieron 9,65 g (0,0475 moles) de cloruro de isoftaloílo y 6,0779 g (0,0299 moles) de cloruro de tereftaloílo a la mezcla de reacción. Se tuvo cuidado para garantizar que tanto los residuos de cloruro de ácido estuvieran de los vasos de precipitados como los atrapados en el embudo de adición fueran completamente lavados en el recipiente de reacción usando 100 cm³ de diclorometano fresco. El aumento de temperatura durante esta adición fue mínimo. Otra vez a -15 °C, se añadieron lentamente 38,3686 g (0,0816 moles) de 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno (EKKE) a la suspensión mientras se mantenía la temperatura de reacción por debajo de -10 °C. Se lavó cuidadosamente el EKKE residual en el recipiente de reacción usando 100 cm³ de diclorometano fresco. Después de conectar el recipiente de reacción a un lavador de gas ácido, la temperatura de la mezcla de reacción aumentó hasta +20 °C durante 45 minutos. Finalmente, se añadió la N-acetil-4-fenoxianilina con grupos terminales protegidos 1,9316 g (0,00851 moles) a la mezcla de reacción y se lavó cualquier residuo en el recipiente de reacción con 50 cm³ de diclorometano fresco. Durante este tiempo, todos los sólidos de reacción se disolvieron dando una disolución clara naranja y se observó que se desprendió cloruro de hidrógeno. La temperatura del recipiente de reacción se mantuvo a +20 °C durante 6 horas. Durante las primeras 1,5 horas la viscosidad de la disolución naranja aumentó hasta que se formó un gel deteniendo el agitador. En este momento se apagó el agitador.

- 45 El complejo de polímero se descomplejó mezclando la masa gomosa naranja en una mezcladora Waring en presencia de hielo y agua, manteniéndose la mezcla de combinación por debajo de +20 °C. Durante este proceso, el polímero viró de naranja a blanco como la nieve. Se filtró la pelusa de polímero blanca y se lavó sobre el filtro con 2 x 1 L de agua desionizada. Después de retirar la mayoría del agua por filtración a vacío, se suspendió el polímero durante la noche en 4 L de agua desionizada a temperatura ambiente. Después de filtrar, se añadió lentamente la pelusa a 3 L de agua desionizada caliente (70 °C) en porciones para minimizar la espumación a medida que se retiró el diclorometano. A la suspensión caliente se añadieron entonces 150 mL de ácido clorhídrico concentrado y la suspensión se sometió a reflujo durante 3 horas para garantizar la completa retirada del diclorometano y la retirada del grupo protector. Entonces se filtró otra vez la pelusa y se lavó la pelusa sobre el filtro con 2 x 2 L de agua desionizada. Entonces se repitió este proceso. Después de la repetición, la espuma se sometió adicionalmente a reflujo durante 1 hora en 4 L de agua desionizada que contenía 100 mL de amoníaco 0,88. Después del filtrado y el

lavado con 2 x 2 L de agua desionizada, la pelusa se sometió finalmente otra vez a reflujo en 4 L de agua desionizada, se filtró y se lavó.

Se secó la pelusa de polímero durante la noche (16 horas) a 100 °C, seguido por un secado adicional a 200 °C durante 8 horas a vacío.

- 5 Opcionalmente, el polímero puede ser terminado en el extremo usando el grupo terminal protegido con trifluoroacetilo CF₃-EC (2,2,2-trifluoro-N-(4-fenoxifenil)acetamida) en lugar de N-acetil-4-fenoxianilina (CH₃-CO-NH-Ph-O-Ph).

La VI del polímero fue 0,85 dL/g medida como una disolución al 0,1 % en ácido sulfúrico concentrado. T_g 164 °C, T_m 338 °C

10 **Ejemplo 9 - Método para la producción de 100:0 de PEKK- EIEIEKK terminado en el extremo con NH₂ 10 % de copolímero al azar:**

El recipiente de reacción fue un recipiente de reacción de vidrio encamisado de cinco litros de fondo redondo con una salida de fondo y cuatro deflectores. Se dispuso diclorometano (DCM) en el recipiente de reacción equipado con un agitador superior con un cabezal de anclaje y paletas de agitación adicionales a lo largo de la longitud del eje del agitador, una entrada de sólidos, una entrada de nitrógeno y un termopar. La temperatura del recipiente se controló por una unidad refrigeradora/calefactora externa de Julabo y se registró usando el software Julabo EasyTemp.

El recipiente se purgó con nitrógeno y se dejó que el diclorometano (DCM) se enfriara hasta -20 °C con agitación a 200 rpm. La mezcla en el recipiente de reacción se agitó constantemente a una tasa media de aproximadamente 200 rpm durante las siguientes adiciones. Se retiró la purga de nitrógeno durante las adiciones, pero se reconectó durante periodos de enfriamiento más largos. Se añadió cloruro de aluminio (609,64 g, 4,572 M), seguido por ácido benzoico (218,24 g, 1,787 M), no permitiendo que la mezcla subiera por encima de -10 °C debido a las exotermas. El diclorometano (DCM) desarrolló un color amarillo debido al cloruro de aluminio, la mayoría de él permaneció en el fondo del recipiente. Entonces se dejó enfriar de nuevo la mezcla de reacción hasta -20 °C.

Se añadió cuidadosamente cloruro de tereftaloilo (90,60 g) a una tasa para no permitir que la mezcla subiera por encima de -10 °C. Se transfirió el cloruro de ácido restante lavando con aproximadamente 100 mL de diclorometano (DCM) en tres porciones. Se añadió (EIEIE) (82,20 g) cuidadosamente a una tasa para no permitir que la mezcla subiera por encima de -10 °C, causando que la mezcla virara a naranja opaco brillante. El monómero restante se transfirió lavando con aproximadamente 50 mL de diclorometano (DCM) en tres porciones. Se añadió cuidadosamente EKKE (1,4-bis(4-fenoxibenzoilbenceno) (140,00 g, 0,2975 M) a una tasa para no permitir que la mezcla subiera por encima de -5 °C. El monómero restante se transfirió lavando con aproximadamente 50 mL de diclorometano (DCM) en tres porciones.

Finalmente, se añadió CF₃-EC (2,2,2-trifluoro-N-(4-fenoxifenil)acetamida) (11,96 g, 0,0426 M) con sus lavados, junto con el diclorometano (DCM) restante. La velocidad del agitador aumentó hasta 500 rpm y se mantuvo durante el tiempo de reacción. Se retiró la purga de nitrógeno y se sustituyó con una bomba de agua equipada con un tiro de aire para no poner el sistema de reacción a vacío. Esto era para atrapar y retirar el cloruro de hidrógeno desprendido de la polimerización. La mezcla de reacción se calentó lentamente hasta 5 °C, luego después de 10 minutos hasta 20 °C, donde se mantuvo constante durante todo el tiempo de reacción. Después de aproximadamente 30 minutos, todos los sólidos se habían disuelto formando una disolución naranja rojiza. Después de este punto, empezaron a formarse partículas de polímero dispersas. La mezcla de reacción se agitó rápidamente durante cinco horas. La mezcla de reacción se retiró del recipiente por la salida del fondo.

La mezcla de reacción se retira del recipiente de reacción y se aísla por filtración a vacío a través de un síter. El sólido naranja se descompleja en aproximadamente tres litros de agua desionizada helada con agitación para producir un producto en partículas blanco. Durante la descomplejación, la mezcla no debe alcanzar más de 5 °C. El filtrado también se vierte en agua con hielo para la descomplejación y deposición. El polímero sigue en agua desionizada hasta el procesamiento. Antes del procesamiento, las partículas de polímero deben ser completamente blancas, sin partes naranja restantes.

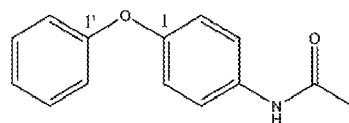
Un procedimiento de procesamiento representativo para una polimerización de PEKK llevada a cabo en un reactor de un litro es del siguiente modo:

- Dejar reposar en agua desionizada durante la noche
- Se filtró y se añadieron lentamente a 1,5 litros de agua desionizada caliente agitada para retirar el diclorometano (DCM) residual
- Se enrasó hasta 5 L con agua desionizada caliente, se añadieron 100 mL de ácido clorhídrico concentrado, se hirvió durante 1 hora, se filtró, se lavó con 1 L de agua desionizada, se filtró
- Se llevaron 5 litros de agua desionizada a pH 13 con lentejas de hidróxido sódico, se hirvieron durante 1 hora, se filtraron, se lavaron con 1 L de agua desionizada, se filtraron

- 5 litros de agua desionizada, se hirvieron durante 1 hora, se filtraron, se lavaron con 1 L de agua desionizada, se filtraron
 - 5 litros de agua desionizada, se hirvieron durante 1 hora, se filtraron, se lavaron con 1 L de agua desionizada, se filtraron
- 5 • 5 litros de agua desionizada, se hirvieron durante 1 hora, se filtraron, se lavaron con 1 L de agua desionizada, se filtraron
- Se aisló polvo de PEKK blanquecino

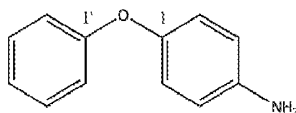
La VI del polímero resultante fue 0,75 dL/g.

Ejemplo 10 - Preparación de agente de terminación - N-(4-fenoxifenil)acetamida



10 Se disolvió 4-fenoxianilina (20,4 g, 0,110 moles) en ácido acético glacial (200 mL) con agitación. A la disolución marrón muy oscura se añadió carbón vegetal decolorante (3 g) y la suspensión resultante se agitó durante 15 minutos. La suspensión se filtró a través de un dedal Soxhlet en un matraz cónico. En el drenaje del dedal, se filtró ácido acético glacial (200 mL) adicional en el matraz cónico por el dedal. Después del enfriamiento del matraz cónico en un baño de hielo hasta 5 °C, se añadió anhídrido acético (11,1 cm³, 0,109 moles) a la disolución de anilina. Ocurrió una reacción exotérmica, elevando la temperatura hasta 30 °C. Después de agitar durante 30 minutos, la disolución se vertió en agua (1000 mL) y se agitó durante 10 minutos. Después de recoger el producto por filtración, el producto en bruto se secó en un horno de aire durante la noche a 80 °C. El producto en bruto se purificó mediante cristalización en metilciclohexano caliente (300 mL) y se decoloró usando carbón vegetal activado. Se recogió el producto rosa pálido por filtración, se lavó con 50 mL de metanol y se secó a vacío a 80 °C durante la noche. El producto N-(4-fenoxifenil)acetamida se aisló como un sólido cristalino rosa (21,0 g, 85 %); pureza 99,99 % en moles (DSC); p.f. 131,2 °C [bibl. 130-131 °C]. Estructura confirmada por FT-IR, RMN ¹H, RMN ¹³C y espectrometría de masas.

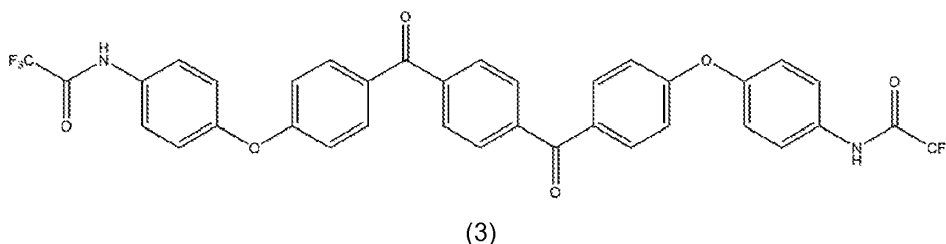
Ejemplo 11 - 4-Fenoxianilina por la hidrólisis de CF₃-EC, 2,2,2-trifluoro-N-(4-fenoxifenil)acetamida



25 Se dispuso una porción de CF₃-EC (2,2,2-trifluoro-N-(4-fenoxifenil)acetamida), purificada antes de uso (100 mg, 0,36 mmoles), en un vaso de precipitados con agua desionizada (25 mL) e IPA (25 mL), y se llevó hasta pH 13 con una única lenteja de hidróxido sódico, que provocó que se disolviera CF₃-EC (2,2,2-trifluoro-N-(4-fenoxifenil)acetamida). La mezcla se calentó a 85 °C durante 1,5 horas, tiempo durante el cual se produjo una suspensión blanca. Se aisló por filtración el sólido y, se lavó con agua desionizada y se secó en un horno de aire dando 4-fenoxianilina como un sólido cristalino blanco (47 mg, 71 %), p.f. 85,1 °C [bibl. 85-86 °C]; pureza 99,95 % en moles (DSC). Estructura confirmada por FT-IR, RMN ¹H, RMN ¹³C y espectrometría de masas.

Compuestos modelo - lineales

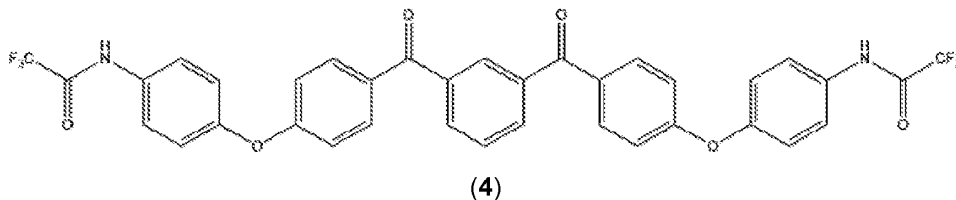
Ejemplo 12 - Síntesis del Compuesto modelo 3



35 Se añadió DCM (50 mL) a un matraz cónico con un agitador magnético, y se enfrió en hielo hasta 5 °C. Se añadió cloruro de aluminio (5,03 g, 37,7 mmoles), con agitación, junto con los lavados de DCM. Entre cada una de las adiciones y lavados posteriores, la mezcla se enfrió en hielo hasta por debajo de la temperatura ambiente con agitación. A continuación, se añadió CF₃-EC (2,2,2-trifluoro-N-(4-fenoxifenil)acetamida) (4,17 g, 14,8 mmoles), seguido por TPC (1,51 g, 7,44 mmoles), que incluye los lavados de DCM (100 mL total). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1,5 horas, tiempo durante el cual la disolución naranja-marrón se volvió amarilla. La mezcla de

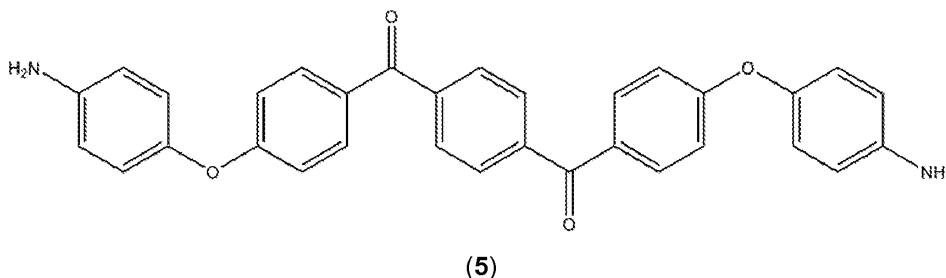
reacción se vertió en agua con hielo con agitación, dando un precipitado blanco en la capa de DCM. Esta mezcla se calentó sobre una placa caliente para retirar el DCM. Se aisló por filtración el precipitado de color crema 3, se lavó con agua desionizada (3 x 50 mL) y se secó en un horno de aire. El producto de color crema se recristalizó en dimetilacetamida, se lavó con acetona y se secó en un horno de aire, dando 5 como un sólido gris (4,72 g, 92 %); p.f. 325,0 °C; pureza 98,85 % en moles (DSC). Estructura confirmada por FT-IR, RMN ¹H, RMN ¹³C y espectrometría de masas.

Ejemplo 13 - Síntesis del Compuesto modelo 4



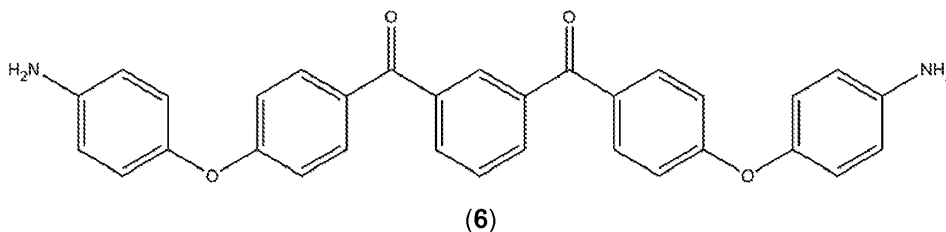
Se añadió DCM (50 mL) a un matraz cónico con un agitador magnético y se enfrió en hielo hasta 5 °C. Se añadió cloruro de aluminio (4,84 g, 36,3 mmoles), con agitación, junto con los lavados de DCM. Entre cada una de las adiciones y lavados posteriores, la mezcla se enfrió en hielo hasta por debajo de la temperatura ambiente con agitación. A continuación, se añadió CF₃-EC (2,2,2-trifluoro-N-(4-fenoxifenil)acetamida) (4,16 g, 14,8 mmoles), seguido por TPC (1,51 g, 7,44 mmoles), que incluye los lavados de DCM (total 100 mL). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1,5 horas, tiempo durante el cual la disolución naranja-marrón se volvió naranja brillante. Se vertió la mezcla de reacción en agua con hielo con agitación, dando un precipitado blanco en la capa de DCM. Esta mezcla se calentó sobre una placa caliente para retirar el DCM. El precipitado de color crema 4 se aisló por filtración, se lavó con agua desionizada (3 x 50 mL) y se secó en un horno de aire. El producto en crema se recristalizó en dimetilacetamida, se lavó con acetona y se secó en un horno de aire, dando 4 como un sólido gris (4,76 g, 92 %); p.f. 231,0 °C; pureza 97,42 % en moles (DSC). Estructura confirmada por FT-IR, RMN ¹H, RMN ¹³C y espectrometría de masas.

Ejemplo 14 - Síntesis del Compuesto modelo 5 por la desprotección de 3



Se dispuso una porción de 3 (130 mg, 0,188 mmoles) en un vaso de precipitados con agua desionizada (25 mL) y propan-2-ol (25 mL), y se llevó hasta pH 13 con una única lenteja de hidróxido sódico, que provocó que se disolviera 3. La mezcla se calentó a 85 °C durante 1,5 horas, tiempo durante el cual se produjo una suspensión de color crema. Se aisló por filtración el sólido, se lavó con agua desionizada y se secó en un horno de aire dando 5 como un sólido cristalino beis (76 mg, 85 %); p.f. 199,5 °C; pureza 97,63 % en moles (DSC). Estructura confirmada por FT-IR, RMN ¹H, RMN ¹³C y espectrometría de masas.

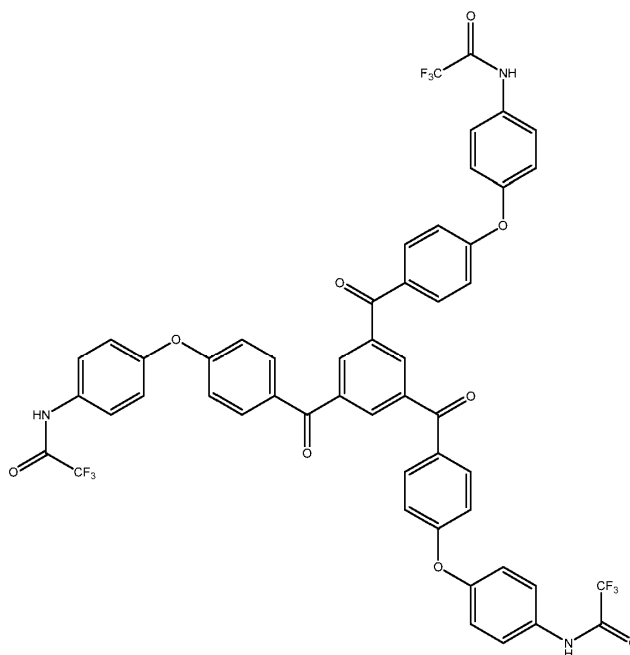
Ejemplo 15 - Síntesis del Compuesto modelo 6 por la desprotección de 4



Se dispuso una porción de 4 (113 mg, 0,164 mmoles) en un vaso de precipitados con agua desionizada (25 mL) e IPA (25 mL), y se llevó hasta pH 13 con una única lenteja de hidróxido sódico, que provocó que se disolviera 4. La mezcla se calentó a 85 °C durante 1,5 horas, tiempo durante el cual se produjo una suspensión blanca. Se aisló por filtración el sólido, se lavó con agua desionizada y se secó en un horno de aire dando 6 como un sólido cristalino blanco (62 mg, 80 %); p.f. 165,2 °C; pureza 98,74 % en moles (DSC). Estructura confirmada por FT-IR, RMN ¹H, RMN ¹³C y espectrometría de masas.

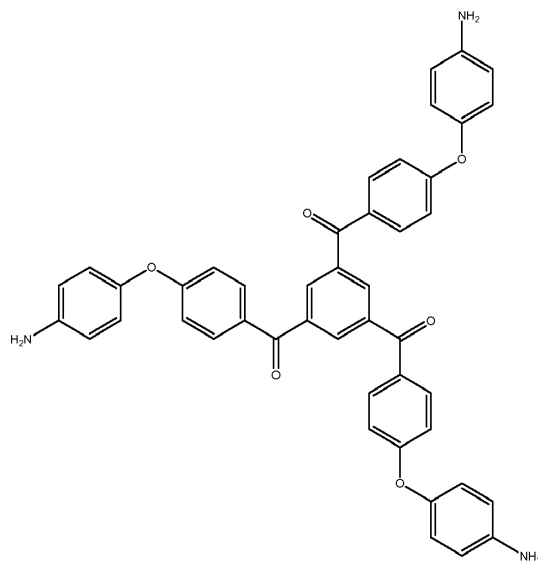
Compuestos modelo - trifuncional

Ejemplo 16 - Síntesis de Compuesto modelo 1



1

- Se añadió DCM (100 mL) a un matraz cónico con un agitador magnético y se enfrió en hielo hasta 5 °C. Se añadió cloruro de aluminio (5,11 g, 38,3 mmoles), con agitación, junto con los lavados de DCM. Entre cada una de las adiciones y lavados posteriores, la mezcla se enfrió en hielo hasta por debajo de la temperatura ambiente con agitación. A continuación, se añadió cloruro de 1,3,5-benzenotricarbonilo (1,52 g, 5,73 mmoles), seguido por 2,2,2-trifluoro-N-(4-fenoxifenil)acetamida (6,00 g, 21,3 mmoles), que incluye los lavados de DCM (total 100 mL). La adición de 2,2,2-trifluoro-N-(4-fenoxifenil)acetamida provocó que la disolución virara a verde. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1,5 horas. Después de 5 minutos, la disolución se volvió naranja, entonces después de 15 minutos adicionales se formó un líquido viscoso oscuro en el fondo del matraz. Se vertieron la disolución naranja resultante y el sólido viscoso naranja oscuro en agua con hielo, y se agitó a una velocidad moderada durante 1 hora, dando como resultado una pequeña cantidad de un precipitado blanco en la fase acuosa y una fase orgánica naranja. Esta mezcla se calentó en una placa caliente para retirar el DCM. Se aisló un sólido verde pegajoso decantando la fase acuosa. Este sólido se disolvió en acetona (100 mL) y se añadió carbón vegetal decolorante (~1 g). Después de agitar durante 10 minutos, se filtró la disolución, dando una disolución de color marrón pálido. Al evaporar la acetona, quedó un sólido pegajoso marrón. Este sólido se agitó en metanol (100 mL), provocando la precipitación de un sólido blanco. Se aisló por filtración el sólido y se secó en un horno de aire, dando 1 como un sólido gris pálido (0,78 g, 32 %); p.f. 172,3 °C; pureza 97,82 % en moles (DSC). Estructura confirmada por FT-IR, RMN ¹H, RMN ¹³C y espectrometría de masas.

Ejemplo 17 - Síntesis del Compuesto modelo 2**2**

Se dispuso una porción de 1 (153 mg, 0,153 mmoles) en un vaso de precipitados con agua desionizada (25 mL) y propan-2-ol (25 mL), y se llevó hasta pH 13 con una única lenteja de hidróxido sódico, que provocó que se disolviera 1. La mezcla se calentó a 85 °C durante 1,5 horas, tiempo durante el cual se produjo una suspensión amarilla. Se aisló por filtración el sólido, se lavó con agua desionizada y se secó en un horno de aire dando 2 como un sólido amarillo pálido (0,0771 g, 71 %); p.f. 167,4 °C; pureza 97,72 % en moles (DSC). Estructura confirmada por FT-IR, RMN ¹H, RMN ¹³C y espectrometría de masas. Se había desprotegido la amina protegida.

Ejemplo 18 - Copolímero de sulfona (al azar)

Como en el Ejemplo 1 donde los reactivos usados fueron:

| | |
|---|-----------------------------------|
| 4,4'-difenoxibenzofenona (EKE) | 22,7547 g (0,0621 M) |
| 4,4'-difenoxidifenilsulfona (ESE) | 24,9934 g (0,0621 M) |
| Cloruro de tereftaloílo (TPC) | 26 g (0,1281 M) |
| CF ₃ -EC | 2,1936 g (7,8x10 ⁻³ M) |
| Dimetilsulfona (base de Lewis) | 23,17 g (0,2462 M) |
| Tricloruro de aluminio (ácido de Lewis) | |
| Diclorometano (DCM) | |

La reacción transcurrió 3 % fuera del equilibrio dando un copolímero al azar.

El gel de polímero se descomplejó en hielo/agua usando una mezcladora de Waring. La pelusa de polímero se procesó como en el Ejemplo 1.

La VI del polímero resultante fue 1,13 dL/g. T_g fue 183 °C, y el polímero fue amorfo.

Ejemplo 19 - Copolímero de sulfona (bloque)

Como en el Ejemplo 18 pero el polímero resultante fue un copolímero de bloque.

En este caso, el ESE se hizo reaccionar primero con 9,4556 g (0,04657 M) de TPC y después de 1 hora a 20 °C el resto de TPC más EKE se añadió seguido por CF₃-EC. El gel de polímero se procesó como en el Ejemplo 18.

La VI del polímero resultante fue 1,08 dL/g. T_g del producto fue 180 °C y T_m 362 °C. El polímero fue semicristalino.

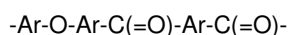
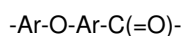
REIVINDICACIONES

1. Partículas de un polímero de poliarilétercetona funcionalizada con amina, o copolímero de imida o sulfona del mismo y análogos protegidos en la amina del mismo, obtenidas u obtenibles por un método que comprende la etapa de polimerizar un sistema de monómeros en un medio de reacción que comprende:

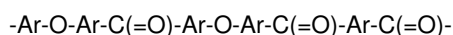
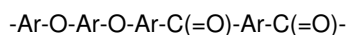
- 5 (i) un agente de terminación que comprende $-NR_2$, $-NRH$ o un grupo amino protegido, donde R es independientemente un grupo alifático o aromático;
- (ii) un ácido de Lewis; y
- (iii) y un agente de control que comprende un ácido carboxílico aromático, un ácido sulfónico aromático, o un derivado del mismo,

10 en donde dichas partículas son de forma sustancialmente esférica con una relación de aspecto (R) de 1 a 1,5.

2. Las partículas de la reivindicación 1, en donde dicho polímero o copolímero de poliarilétercetona tiene una o más de las siguientes unidades de arilétercetona repetidas:

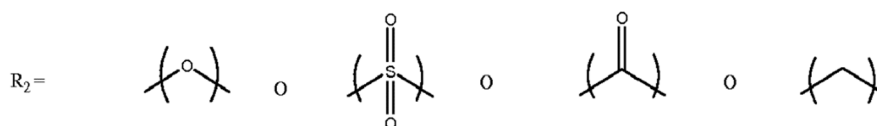
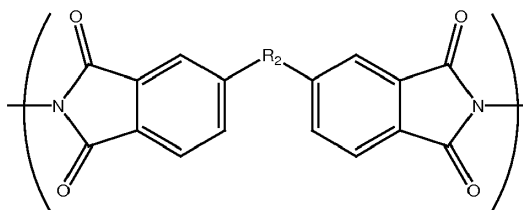
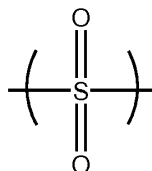


15 $-Ar-O-Ar-O-Ar-C(=O)-$



en donde cada Ar es independientemente un resto aromático.

20 3. Las partículas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho copolímero comprende una unidad repetida de arilétercetona y una o más de las siguientes unidades repetidas:

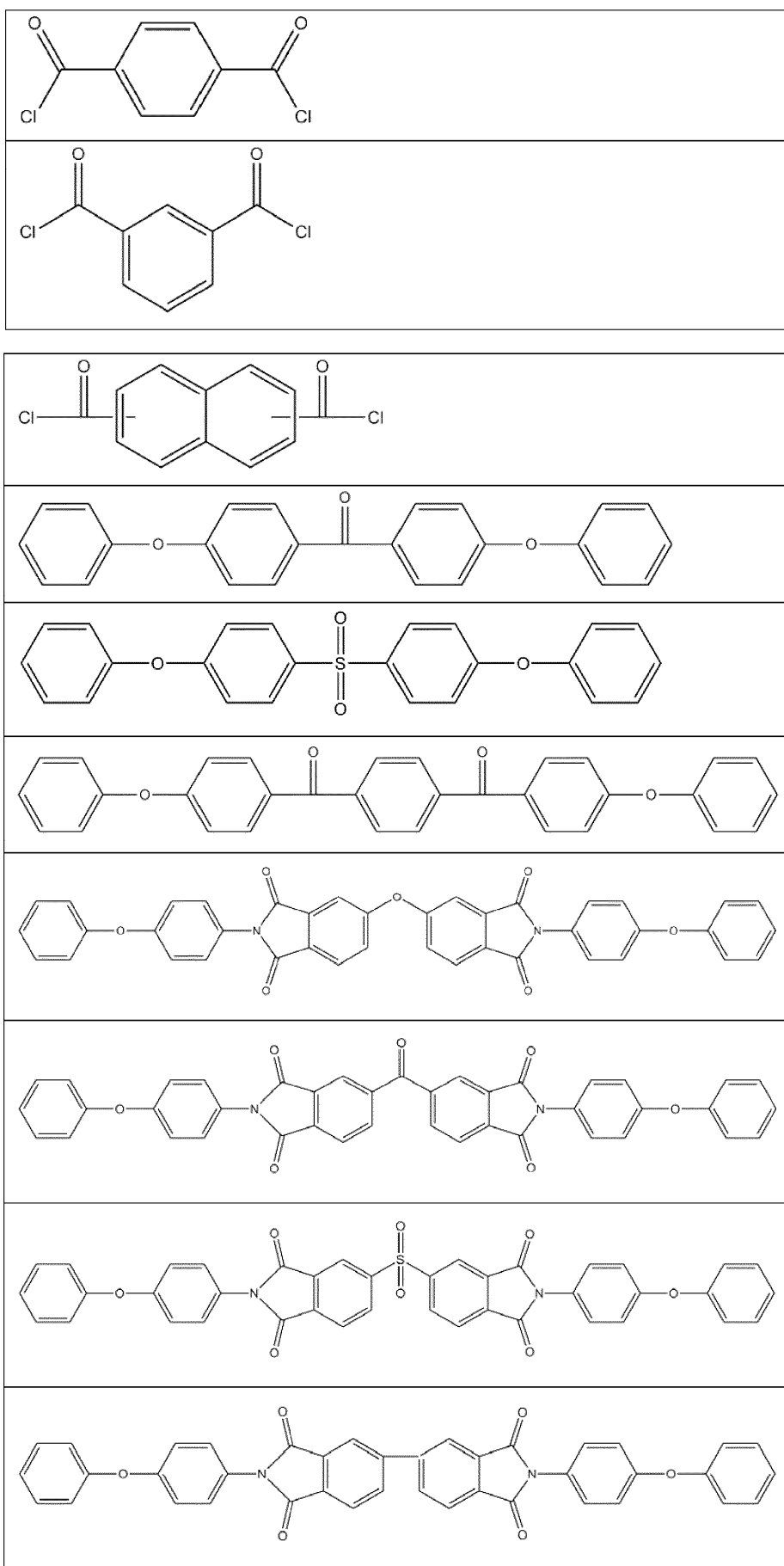


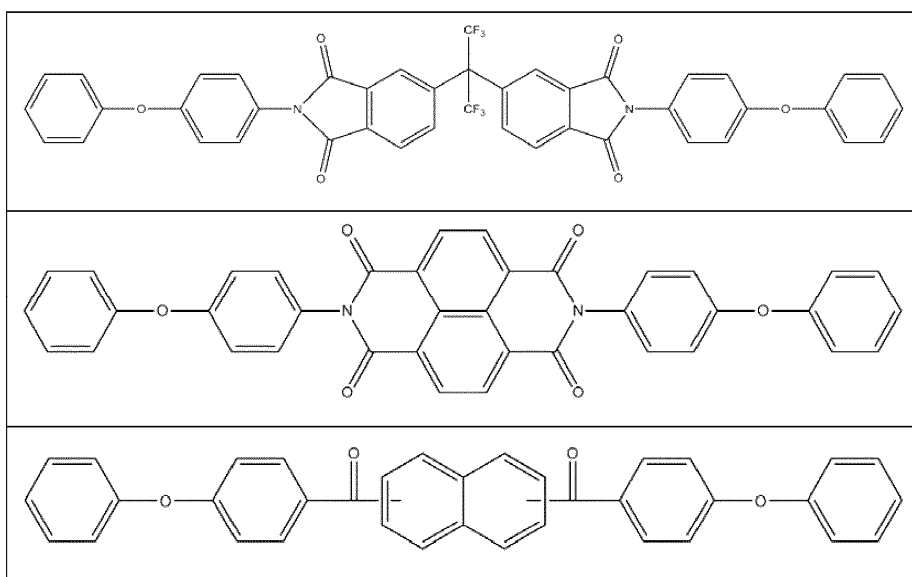
OR $-C(CF_3)_2-$.

25 4. Las partículas según la reivindicación 2, en donde cada Ar está seleccionado independientemente de restos aromáticos mononucleares sustituidos y sin sustituir y restos aromáticos polinucleares sustituidos y sin sustituir.

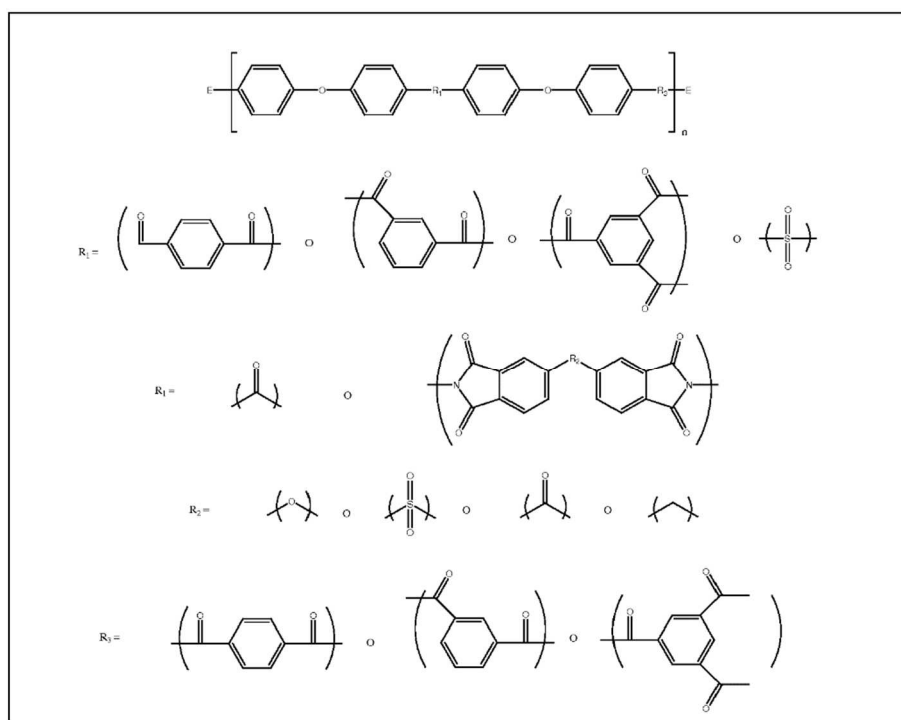
5. Las partículas según la reivindicación 4, en donde Ar es fenileno, que incluye fenileno sin sustituir.

6. Las partículas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho polímero o copolímero es un polímero de uno o más de los siguientes monómeros:





7. Las partículas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho polímero o copolímero tiene la siguiente estructura:

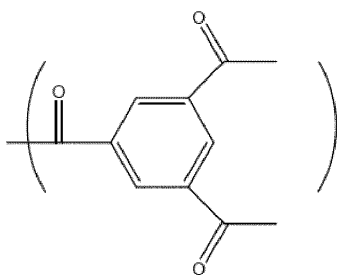


5 donde E es un grupo funcional amina o amina protegida, n = 15 a 200.

8. Las partículas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas son partículas sustancialmente esféricas que tienen un diámetro inferior a 75 μm , donde los tamaños de partículas se determinan usando los métodos descritos en la presente memoria descriptiva.

10 9. Las partículas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho polímero de poliarilétercetona funcionalizada con amina o copolímero del mismo es poliéter cetona cetona (PEKK) o un copolímero de imida o sulfona del mismo que tiene un grupo terminal -NH_2 y una relación T:I dentro del intervalo de 100:0 a 60:40.

10. Las partículas según la reivindicación 7, en donde al menos uno de R₁ y R₃ es la unidad de ramificación:



y la(s) unidad(es) ramificada(s) está/n presente/s en un porcentaje molar de 0,5 % a 25 %.

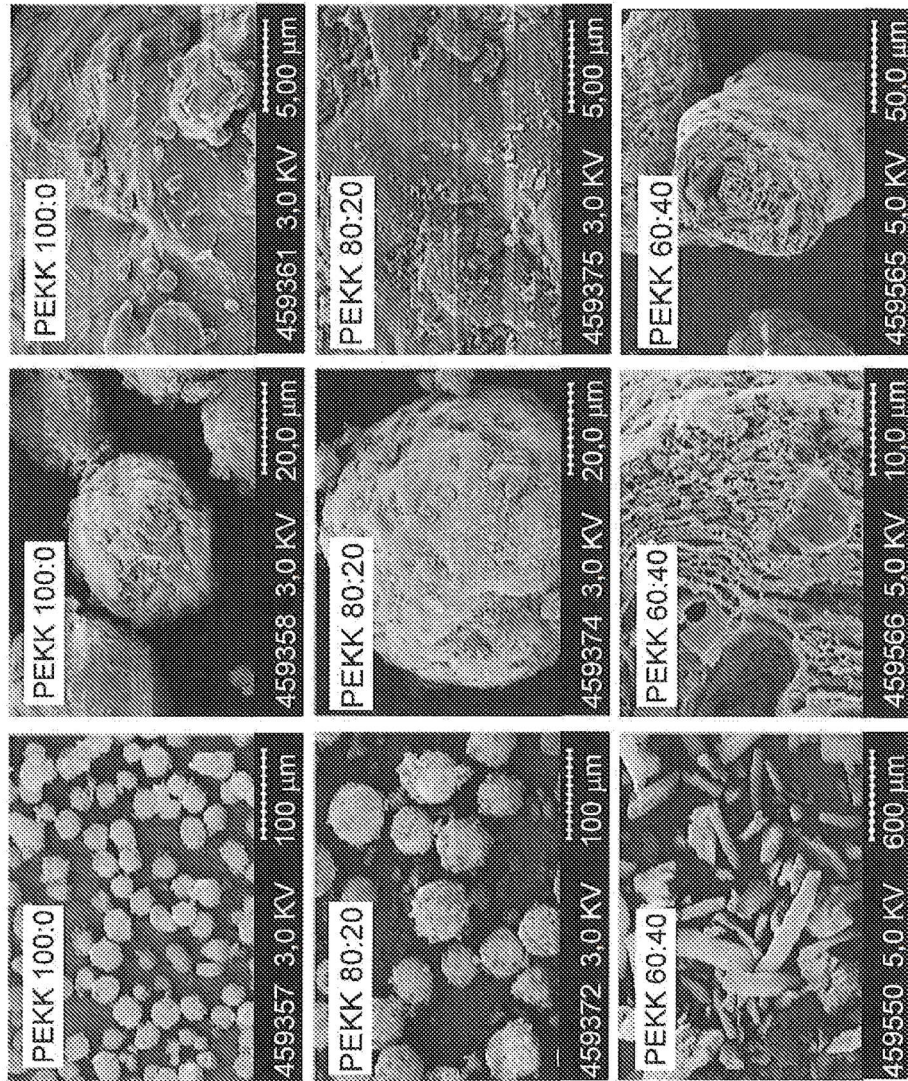


FIG.1

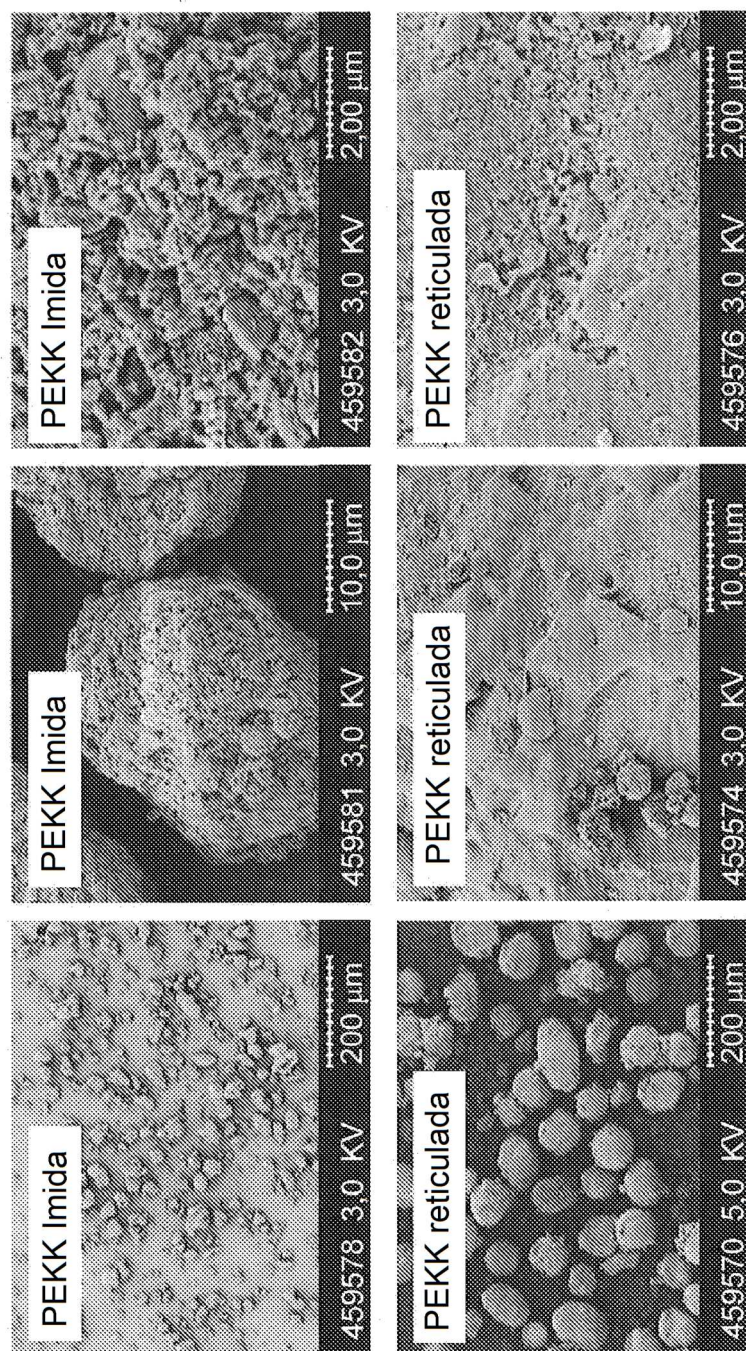
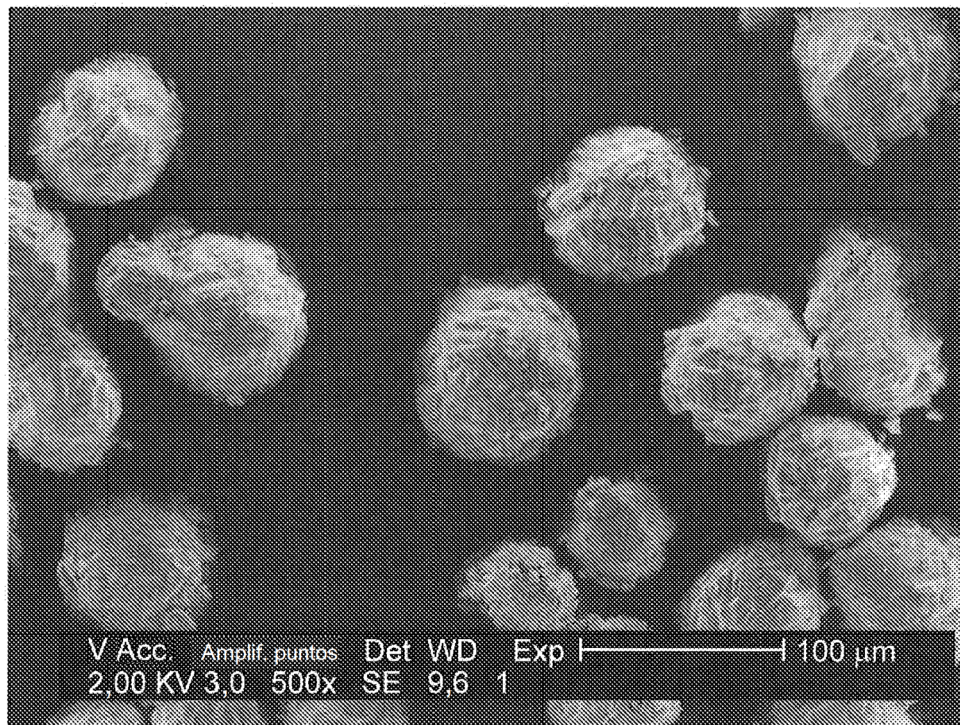
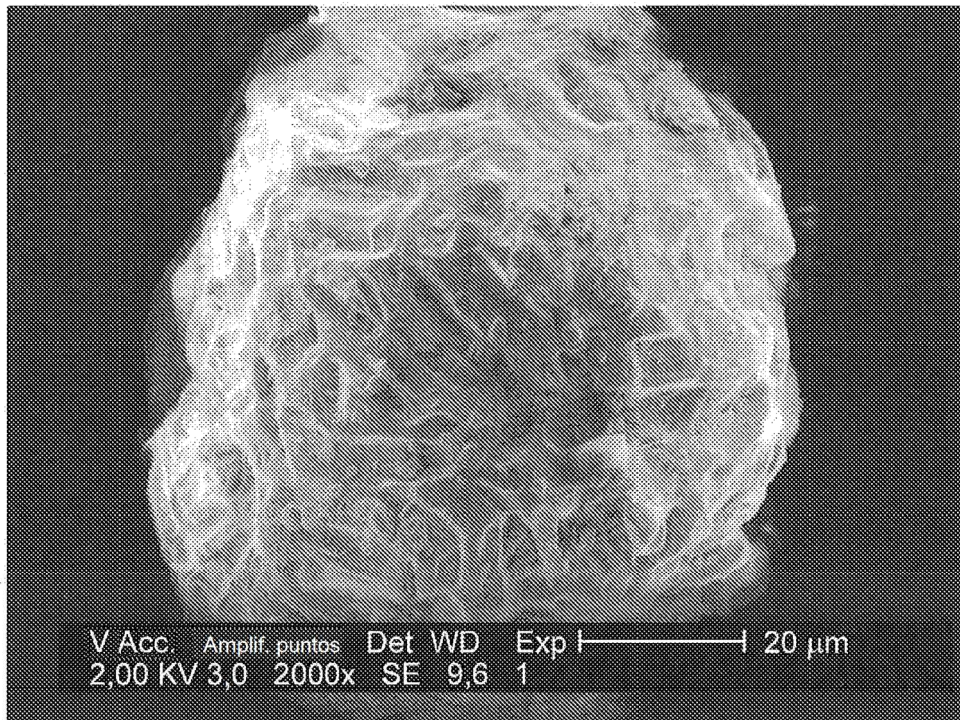


FIG. 2



SEM a 500x aumentos

FIG.3



SEM a 2000x aumentos

FIG.4

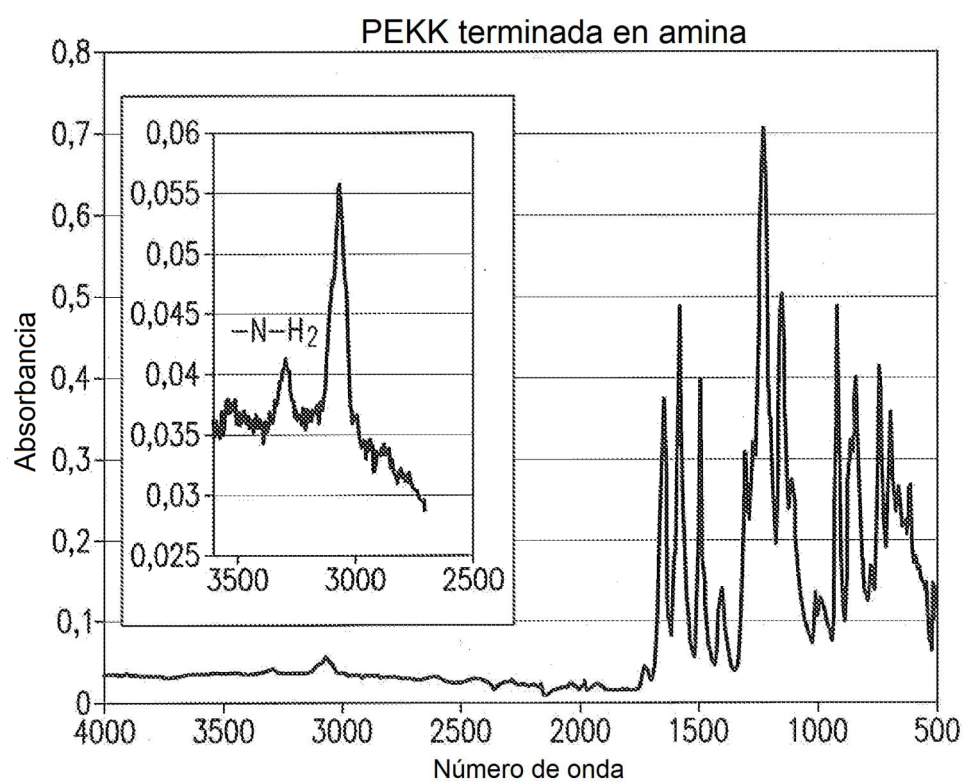


FIG.5