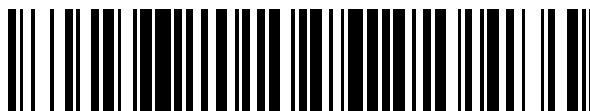


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 215**

51 Int. Cl.:

C08J 5/04 (2006.01)

C08G 75/02 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08L 81/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2012 E 12734434 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 2664643**

54 Título: **Material de moldeo, material preimpregnado, material compuesto reforzado con fibra, laminado de material compuesto reforzado con fibra y proceso para la producción de material de base de moldeo reforzado con fibra**

30 Prioridad:

14.01.2011 JP 2011005731

14.01.2011 JP 2011005732

14.01.2011 JP 2011005733

14.01.2011 JP 2011005734

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.11.2015

73 Titular/es:

**TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome Chuo-ku
Tokyo 103-8666, JP**

72 Inventor/es:

**IMAI, NAOKICHI;
NARIMATSU, KAORI;
HONMA, MASATO;
HORIUCHI, SHUNSUKE y
YAMAUCHI, KOJI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 552 215 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

Material de moldeo, material preimpregnado, material compuesto reforzado con fibra, laminado de material compuesto reforzado con fibra y proceso para la producción de material de base de moldeo reforzado con fibra

Campo técnico

La presente invención se refiere a: un material de moldeo que tiene excelente resistencia al calor, productividad, propiedad de manipulación y moldeabilidad; un material preimpregnado útil para preparar un material compuesto reforzado con fibra de alto rendimiento; y métodos de producción de un material compuesto reforzado con fibra, un laminado de material compuesto reforzado con fibra y un material de base de moldeo reforzado con fibra que utiliza el material de moldeo o el material preimpregnado y son adecuados para aplicaciones aeroespaciales e industriales generales.

Técnica anterior

Como materiales de moldeo que comprenden un haz de fibras de refuerzo continuas y una resina termoplástica como resinas de matriz se conocen una amplia variedad de formas, tales como materiales preimpregnados termoplásticos, hilos y esteras de vidrio (GMT). Tales materiales de moldeo se caracterizan por que se moldean fácilmente debido a las propiedades de la resina termoplástica; que no imponen carga de almacenamiento como en el caso de una resina termoendurecible; y que dan artículos moldeados que tienen alta resistencia y excelente reciclabilidad. Particularmente, aquellos materiales de moldeo procesados en la forma de una pella pueden aplicarse a un método de moldeo que tiene excelente eficiencia económica y productividad, tal como moldeo por inyección y moldeo por estampado; por tanto, tales materiales de moldeo son útiles como materiales industriales.

Sin embargo, para impregnar un haz de fibras de refuerzo continuas con una resina termoplástica en el proceso de producción de un material de moldeo, hay problemas en términos de la eficiencia económica y la productividad; por tanto, una técnica tal no se emplea ampliamente actualmente. Por ejemplo, es muy sabido que la impregnación de una resina en un haz de fibras de refuerzo se dificulta a medida que aumenta la viscosidad del fundido de la resina. Una resina termoplástica que tiene excelentes características mecánicas tales como resistencia y elasticidad es un polímero que tiene un peso molecular particularmente alto. En comparación con una resina termoendurecible, una resina termoplástica tiene una mayor viscosidad y requiere una mayor temperatura de procesamiento; por tanto, no es adecuada para producir un material de moldeo con fácil y buena productividad.

Mientras tanto, cuando se usa una resina termoplástica de bajo peso molecular, es decir, baja viscosidad, como resina de matriz debido a la facilidad de impregnación, hay un problema de que el artículo moldeado resultante tenga características mecánicas considerablemente inferiores.

Un material compuesto reforzado con fibra compuesto de fibras de refuerzo y una resina de matriz es de peso ligero y capaz de proporcionar excelentes características de resistencia. Además, controlando la orientación de la fibra, el material compuesto resultante puede tener un diseño de resistencia arbitrario. Por tanto, tal material reforzado con fibra se usa ampliamente en, por ejemplo, aplicaciones deportivas tales como palos de golf y cañas de pescar; aplicaciones aeroespaciales tales como componentes de los aviones y partes de satélites; y aplicaciones industriales generales tales como automóviles, barcos, instrumentos eléctricos y electrónicos, partes de robots, molinos de viento, tanques, bañeras y cascos. Además, en la producción de un material compuesto reforzado con fibra se emplea ampliamente un método en el que un material preimpregnado que comprende fibras de refuerzo impregnadas con una resina de matriz de antemano se usa como sustrato intermedio y se lamina para producir un laminado debido a que el contenido de fibra en el laminado resultante aumenta generalmente fácilmente y el laminado es relativamente fácil de manipular. En materiales preimpregnados, como resina de matriz que va a impregnarse en fibras de refuerzo, frecuentemente se usa una resina termoendurecible tal como una resina de poliéster insaturado, una resina de éster vinílico o una resina epoxi debido a la facilidad de impregnación en un haz de fibras. Sin embargo, una resina termoendurecible se cura para convertirse en un polímero insoluble e infusible que tiene una estructura de malla tridimensional y un polímero tal es difícil de reciclar; por tanto, la eliminación de los mismos presenta un problema más grave.

Mientras tanto, como resina de matriz termoplástica de un material preimpregnado puede emplearse varias resinas tales como polietileno, poliéster, poliamida y policarbonato. En aquellas aplicaciones en las que se requiere alto rendimiento, tales como aplicaciones aeroespaciales, se emplean preferentemente poliéter-éter-cetona, poliéter-imida, poli(sulfuro de fenileno) y similares, que son excelentes en términos de resistencia al calor, resistencia a productos químicos y propiedades mecánicas, y poli(sulfuros de arileno) tales como poli(sulfuro de fenileno) se emplean particularmente preferentemente.

Sin embargo, como tales materiales preimpregnados de resina termoplástica tienen un mayor peso molecular en comparación con el de una resina termoendurecible, se requiere una condición de alta temperatura y alta presión en el proceso de impregnación de la resina de matriz en un haz de fibras. Un material preimpregnado que tiene un alto contenido de fibra es difícil de producir y hay problemas de que, por ejemplo, los materiales preimpregnados

resultantes sean frecuentemente materiales preimpregnados no impregnados y sus propiedades mecánicas no sean satisfactorias.

Un material compuesto reforzado con fibra compuesto de un sustrato de fibra de refuerzo continua y una resina de matriz es de peso ligero y tiene excelentes características mecánicas. Por tanto, tal material compuesto se usa ampliamente en artículos deportivos, aplicaciones aeroespaciales, aplicaciones industriales generales y similares. Particularmente, el material compuesto que comprende una fibra de carbono como fibra de refuerzo (CFRP) tiene una resistencia específica y una rigidez específica que son superiores a las de los materiales metálicos; por tanto, tal material compuesto se usa cada vez más principalmente en aplicaciones aeroespaciales. Convencionalmente, se han usado preferentemente resinas termoendurecibles como resinas de matriz debido a su buena impregnación en un material de base de fibra de refuerzo. Una resina termoplástica es un polímero que tiene un alto peso molecular y, en comparación con una resina termoendurecible, una resina termoplástica tiene una mayor viscosidad y requiere una mayor temperatura de procesamiento. Por tanto, una resina termoplástica no es adecuada para producir un material de base de moldeo reforzado con fibra con fácil y buena productividad.

En los últimos años, sin embargo, materiales compuestos que comprenden una resina termoplástica como resina de matriz han llamado la atención en diversas aplicaciones debido a que acortan eficazmente el tiempo de moldeo y los artículos moldeados obtenidos a partir de ellos se reciclan ventajosamente y tienen excelente post-procesabilidad para adhesión térmica, reformado térmico y similares. Entre las resinas termoplásticas, un poli(sulfuro de arileno) tiene alto módulo elástico y resistencia al calor, además de excelente fluidez. Por tanto, los poli(sulfuros de arileno) pueden ser adecuadamente un material compuesto reforzado con fibra desde el punto de vista de mejorar las características mecánicas del artículo moldeado resultante. Por consiguiente, hay una demanda de un método más económico y productivo de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra que comprenda un sustrato de fibra de refuerzo continua y un poli(sulfuro de arileno).

Documentos del estado de la técnica

Documentos de patente

El documento de patente 1 propone un método de producción de un material de moldeo en el que, con el fin de impregnar fácilmente un haz de fibras de refuerzo continuas con una resina termoplástica, las fibras se impregnan primero con una resina termoplástica de bajo peso molecular y a continuación se integra con una resina termoplástica de alto peso molecular.

El documento de patente 2 desvela un material de moldeo en el que una resina termoplástica de alto peso molecular se dispone en contacto con un material compuesto que comprende un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) y una fibra de refuerzo continua. Un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) es un material excelente que se impregna fácilmente en un haz de fibras de refuerzo y así mejora la productividad de un material de moldeo. Además, un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se dispersa fácilmente en o compatibiliza con una resina de matriz para mejorar la dispersión de una fibra de refuerzo en el artículo moldeado resultante.

El documento de patente 3 desvela un material de moldeo en el que una resina termoplástica de alto peso molecular se dispone en contacto con un material compuesto que comprende un poli(sulfuro de arileno) de alto peso molecular y una fibra de refuerzo continua. Este material de moldeo comprende un poli(sulfuro de arileno) de alto peso molecular que tiene una pequeña pérdida de calor; por tanto, presenta excelente resistencia al calor y no es probable que genere gas de descomposición.

El documento de patente 4 desvela un método de producción de un material preimpregnado en el que la impregnación de poli(sulfuros de arileno) en una estera de fibra de vidrio se facilita preparando una suspensión de los poli(sulfuros de arileno) en un medio de dispersión. Además, el documento de patente 5 desvela un método de producción de un laminado sin usar un material preimpregnado, en cuyo método se prepara un poli(sulfuro de arileno) de un peso molecular relativamente bajo en la forma de una hoja y se lamina con un material de base de fibra.

En el documento de patente 6 se desvela un material preimpregnado preparado por impregnación de una fibra de refuerzo con un poli(sulfuro de arileno) cíclico de bajo peso molecular. Este método puede dar un material preimpregnado que tiene excelente propiedad de impregnación, y puede obtenerse un laminado que tiene excelentes propiedades mecánicas polimerizando térmicamente el poli(sulfuro de arileno) cíclico.

El documento de patente 7 propone un método en el que una resina termoplástica se impregna en un haz de fibras de refuerzo disponiendo una película de resina termoplástica cristalina sobre el reverso de un material de base en forma de hoja compuesto de fibras de refuerzo continuas y luego aplicando a la misma una presión de 5 a 30 kg/cm² (aproximadamente 0,5 a 3 MPa) a una temperatura 150 °C superior al punto de fusión de la resina.

El documento de patente 8 desvela un método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra que comprende formar un material compuesto de un haz de fibras de refuerzo continuas con un poli(sulfuro de

arileno) cíclico de bajo peso molecular y calentar el material compuesto resultante a 200 a 450 °C, polimerizando así el poli(sulfuro de arileno) cíclico en un poli(sulfuro de arileno) de alto peso molecular. Éste es un método de producción excelente por el que un material de base de moldeo reforzado con fibra que comprende un haz de fibras de refuerzo continuas y un poli(sulfuro de arileno) de alto peso molecular puede producirse fácilmente con buena productividad.

[Documento de patente 1] JP H10-138379A
 [Documento de patente 2] JP 2008-231291A
 [Documento de patente 3] JP 2008-231292A
 [Documento de patente 4] JP H5-39371A
 [Documento de patente 5] JP H9-25346A
 [Documento de patente 6] JP 2008-231237A
 [Documento de patente 7] JP H8-118489A
 [Documento de patente 8] JP 2008-231289A

Sumario de la invención

Problemas que debe resolver la invención

En el método desvelado en el documento de patente 1, se obtiene una satisfactoria propiedad de impregnación usando una resina termoplástica de bajo peso molecular; sin embargo, este método presenta tales problemas que la propiedad de manipulación del material de moldeo resultante no es satisfactoria y que las propiedades de un artículo moldeado son difíciles de mejorar.

El material de moldeo desvelado en el documento de patente 2 tiene un problema porque, como el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) tiene un bajo peso molecular, la cantidad añadida del mismo y las propiedades mecánicas del artículo moldeado resultante están en una relación de compensación. Como método para mejorar adicionalmente la productividad y la moldeabilidad de este material de moldeo se piensa en aumentar adicionalmente la cantidad del prepolímero de poli(sulfuro de arileno) que va a usarse. Hay una demanda creciente de una tecnología por la que un artículo moldeado que tiene excelentes características mecánicas pueda obtenerse incluso bajo tales circunstancias.

Además, como los materiales compuestos reforzados con fibra van a usarse ahora en entornos más agresivos, se demanda mayor resistencia al calor en las resinas de matriz.

Bajo tal condición, como una resina termoplástica de bajo peso molecular genera gas de descomposición sometándose a una reacción de descomposición térmica a la temperatura de procesamiento del molde, surgen problemas de que debe instalarse un equipo especial con el fin de prevenir que el gas de descomposición generado contamine la vecindad del equipo de moldeo y que el gas de descomposición forme huecos en el artículo moldeado resultante que produzcan el deterioro en las características mecánicas. Por tanto, también es una demanda creciente un material de moldeo que tenga excelente resistencia al calor y no sea probable que genere gas de descomposición.

En el material de moldeo desvelado en el documento de patente 3 hay un problema de que la polimerización del poli(sulfuro de arileno) de alto peso molecular requiere un proceso de calentamiento a alta temperatura. Por consiguiente, desde los puntos de vista de la eficiencia económica y productividad industriales, cada vez se demanda más un material de moldeo que pueda ser fácilmente producido.

En el método desvelado en el documento de patente 4, no solo se requieren equipos y tiempo para secar el medio de dispersión, sino que también es difícil eliminar el medio de dispersión completamente; por tanto, el método tiene un problema porque no se obtienen propiedades mecánicas satisfactorias debido a los huecos generados mediante la evaporación del medio de dispersión durante las etapas de laminación y moldeo. Además, el método desvelado en el documento de patente 5 también tiene problemas porque requiere que el moldeo se lleve a cabo en una condición de alta temperatura y alta presión y porque no se obtienen propiedades mecánicas satisfactorias debido a un defecto tal como la ausencia de impregnación.

En el material preimpregnado desvelado en el documento de patente 6, desde los puntos de vista de la eficiencia económica y productividad industriales, hay una demanda creciente de un método capaz de producir un material de base de moldeo reforzado con fibra a una menor temperatura en un tiempo más corto.

En el método desvelado en el documento de patente 7, como se requiere una temperatura extremadamente alta para la impregnación de la resina termoplástica y tal temperatura induce la descomposición térmica de la resina, las propiedades del artículo moldeado resultante no pueden mejorarse suficientemente y es difícil producir un material de base de moldeo de una manera económica y productiva.

En el método desvelado en el documento de patente 8, desde los puntos de vista de la eficiencia económica y productividad industriales, hay una demanda creciente de un método capaz de producir un material de base de

moldeo reforzado con fibra a una menor temperatura en un tiempo más corto.

En un intento por hacer mejoras en los inconvenientes anteriormente descritos del estado de la técnica, un objetivo de la presente invención es proporcionar un material de moldeo que comprenda un haz de fibras de refuerzo continuas y una resina termoplástica y presente excelente productividad, propiedad de manipulación y moldeabilidad; y un material de moldeo que, cuando se moldee por inyección, permita suficientemente que sus fibras de refuerzo se dispersen en el artículo moldeado resultante, a partir de cuyo material de moldeo pueda producirse fácilmente un artículo moldeado que tiene excelente resistencia al calor y características mecánicas, inhibiéndose la generación de gas de descomposición.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar, con buena productividad, un material preimpregnado con el que se resuelvan los problemas anteriormente descritos y pueda producirse un laminado que tenga excelente moldeabilidad y propiedades mecánicas. Todavía otro objetivo de la presente invención es proporcionar, usando el material preimpregnado, un material compuesto reforzado con fibra que tiene excelentes propiedades mecánicas y retardo de la llama.

Además, en un intento por hacer mejoras en el estado de la técnica, todavía otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra que comprende un sustrato de fibra de refuerzo continua y un poli(sulfuro de arileno) más fácilmente con buena productividad.

Medios para resolver los problemas

Con el fin de resolver los problemas anteriormente descritos, el material de moldeo según la presente invención tiene cualquiera de las siguientes constituciones. Es decir,

Un material de moldeo que comprende: un material compuesto que comprende 1 al 50 % en peso de (A) un haz de fibras de refuerzo continuas y 0,1 al 40 % en peso de (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') un poli(sulfuro de arileno); y 10 al 98,9 % en peso de (C) una resina termoplástica adherida al material compuesto; en el que el material compuesto comprende además (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero en una cantidad del 0,001 al 20 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el componente (B) o (B'); o

Un material de moldeo que comprende: un material compuesto que comprende 1 al 50 % en peso de (A) un haz de fibras de refuerzo continuas y 0,1 al 40 % en peso de (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') un poli(sulfuro de arileno); y 10 al 98,9 % en peso de (C) una resina termoplástica adherida al material compuesto; en el que el material compuesto comprende además (E) un compuesto de hierro de valencia baja en una cantidad del 0,001 al 20 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el componente (B) o (B').

Además, con el fin de resolver los problemas anteriormente descritos, el material preimpregnado según la presente invención tiene cualquiera de las siguientes constituciones. Es decir,

Un material preimpregnado que comprende (A') un sustrato de fibra de refuerzo impregnado con una composición de resina, en el que la composición de resina comprende (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') un poli(sulfuro de arileno), composición de resina que comprende además (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero en una cantidad del 0,001 al 20 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el componente (B) o (B'); y en el que el contenido de (A') el sustrato de fibra de refuerzo es del 60 al 80 % en peso; o

Un material preimpregnado que comprende (A') un sustrato de fibra de refuerzo impregnado con una composición de resina, en el que la composición de resina comprende (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') un poli(sulfuro de arileno), composición de resina que comprende además (E) un compuesto de hierro de valencia baja en una cantidad del 0,001 al 20 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el componente (B) o (B'); y en el que el contenido de (A') el sustrato de fibra de refuerzo es del 60 al 80 % en peso.

Con el fin de resolver los problemas anteriormente descritos, el material compuesto reforzado con fibra según la presente invención tiene la siguiente constitución. Es decir,

Un material compuesto reforzado con fibra, que se obtiene polimerizando la composición de resina contenida en el material preimpregnado anteriormente descrito, composición de resina que contiene el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) anteriormente descrito.

Además, con el fin de resolver los problemas anteriormente descritos, el material compuesto reforzado con fibra según la presente invención tiene la siguiente constitución. Es decir,

Un laminado de material compuesto reforzado con fibra, que se obtiene laminando el material preimpregnado anteriormente descrito y polimerizando a continuación la composición de resina anteriormente descrita que contiene el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) anteriormente descrito.

Con el fin de resolver los problemas anteriormente descritos, el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención tiene cualquiera de la siguiente constitución. Es decir,

Un método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra, comprendiendo el método las etapas de: (I) extraer y alimentar continuamente (A') un sustrato de fibra de refuerzo continua; (II) formar un material compuesto del componente (A') con (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno); (III) calentar el material compuesto así obtenido para convertir el componente (B) en (B') un poli(sulfuro de arileno); y (IV) enfriar y recoger el material compuesto resultante; en el que en la etapa (III) el componente (B) se convierte en el componente (B') polimerizando el componente (B) bajo calor en presencia de (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero; o

Un método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra, comprendiendo dicho método las etapas de: (I) extraer y alimentar continuamente (A') un sustrato de fibra de refuerzo continua; (II) formar un material compuesto del componente (A') con (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno); (III) calentar el material compuesto así obtenido para convertir el componente (B) en (B') un poli(sulfuro de arileno); y (IV) enfriar y recoger el material compuesto resultante; en el que en la etapa (III) el componente (B) se convierte en el componente (B') polimerizando el componente (B) bajo calor en presencia de (E) un compuesto de hierro de valencia baja.

En el material de moldeo según la presente invención, se prefiere que el componente (D) anteriormente descrito sea un compuesto que contiene un metal que pertenece a uno de los grupos VIII a XI y uno de los periodos IV a VI de la tabla periódica.

En el material de moldeo según la presente invención, se prefiere que el componente (D) anteriormente descrito sea un compuesto que contiene paladio y/o níquel.

En el material de moldeo según la presente invención, se prefiere que el componente (E) anteriormente descrito sea un compuesto de hierro divalente.

En el material de moldeo según la presente invención, se prefiere que el componente (B') anteriormente descrito sea un poli(sulfuro de arileno) obtenido por polimerización térmica del componente (B) anteriormente descrito.

En el material de moldeo según la presente invención, se prefiere que el componente (B) anteriormente descrito contenga un poli(sulfuro de arileno) cíclico en una cantidad de al menos el 50 % en peso y tenga un peso molecular promedio en peso inferior a 10.000.

En el material de moldeo según la presente invención, se prefiere que el componente (B') anteriormente descrito sea un poli(sulfuro de arileno) que tenga un peso molecular promedio en peso no inferior a 10.000 y un grado de dispersión, que se representa por el peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número, no superior a 2,5.

En el material de moldeo según la presente invención, se prefiere que la reducción de peso calentando el componente (B') cumpla la siguiente ecuación:

$$\Delta W_r = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100 \leq 0,20 (\%)$$

(en la que ΔW_r representa una tasa de reducción de peso (%) que se calcula a partir de un peso de muestra (W2) a 330 °C basado en un peso de muestra (W1) a 100 °C, siendo los pesos de muestra determinados por un análisis termogravimétrico en el que la muestra se calienta de 50 °C a una temperatura arbitraria no inferior a 330 °C a una tasa de calentamiento de 20 °C/min en una atmósfera no oxidante bajo presión atmosférica).

En el material de moldeo según la presente invención, se prefiere que el componente (A) anteriormente descrito contenga al menos 10.000 monofilamentos de fibra de carbono.

En el material de moldeo según la presente invención, se prefiere que el componente (C) anteriormente descrito sea al menos uno seleccionado de resinas de poliamida, resinas de poliéter-imida, resinas de poliamida-imida, resinas de poliéter-éter-cetona y resinas de poli(sulfuro de fenileno).

En el material de moldeo según la presente invención, se prefiere que el componente (A) anteriormente descrito se disponga sustancialmente paralelo a la dirección del centro del eje y tenga sustancialmente la misma longitud que el material de moldeo.

Se prefiere que el material de moldeo según la presente invención tenga una estructura de núcleo en vaina en la que el material compuesto anteriormente descrito que comprende el componente (A) anteriormente descrito, el componente (B) o (B') anteriormente descrito y el componente (D) o (E) anteriormente descrito compuesto de hierro de valencia baja constituya una estructura de núcleo y el componente (C) anteriormente descrito rodee el material compuesto.

Se prefiere que el material de moldeo según la presente invención esté en forma de una pella de fibra larga.

En el material preimpregnado según la presente invención, se prefiere que el componente (D) anteriormente descrito sea un compuesto que contiene un metal que pertenece a uno de los grupos VIII a XI y uno de los periodos IV a VI de la tabla periódica.

En el material preimpregnado según la presente invención, se prefiere que el componente (D) anteriormente descrito sea un compuesto que contiene paladio y/o níquel.

En el material preimpregnado según la presente invención, se prefiere que el componente (E) anteriormente descrito sea un compuesto de hierro divalente.

En el material preimpregnado según la presente invención, se prefiere que el componente (B) anteriormente descrito contenga un poli(sulfuro de arileno) cíclico en una cantidad de al menos el 50 % en peso y tenga un peso molecular promedio en peso inferior a 10.000.

En el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención, se prefiere que el componente (D) anteriormente descrito sea un compuesto que contiene un metal que pertenece a uno de los grupos VIII a XI y uno de los periodos IV a VI de la tabla periódica.

En el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención, se prefiere que el componente (D) anteriormente descrito sea un compuesto que contiene paladio y/o níquel.

En el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención, se prefiere que el componente (E) anteriormente descrito sea un compuesto de hierro divalente.

En el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención, se prefiere que la velocidad de conversión del componente (B) anteriormente descrito en el componente (B') anteriormente descrito en la etapa (III) sea del 70 % o mayor.

En el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención, se prefiere que las etapas (I) a (IV) anteriormente descritos se realicen en línea.

En el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención, se prefiere que, en la etapa (III), el componente (B) anteriormente descrito se polimerice a una temperatura de 180 a 320 °C.

En el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención, se prefiere que la relación del componente (B') anteriormente descrito sea del 10 al 90 % en peso con respecto al 100 % en peso del material de base de moldeo reforzado con fibra.

Efectos de la invención

Usando el material de moldeo según la presente invención, que comprende (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) y presenta excelente eficiencia económica y productividad, pueden producirse fácilmente un artículo moldeado que tiene excelentes características mecánicas.

Usando el material de moldeo según la presente invención que comprende (B') un poli(sulfuro de arileno), puede producirse fácilmente un artículo moldeado que presenta buena dispersión de fibras de refuerzo en él cuando se moldea por inyección y tiene excelente resistencia al calor y características mecánicas sin generar ninguna polución medioambiental.

El material preimpregnado según la presente invención presenta excelente propiedad de manipulación y moldeabilidad y pueden tener un alto contenido de fibra; por tanto, es capaz de dar un material compuesto reforzado con fibra que tiene excelentes propiedades mecánicas. Además, el material compuesto reforzado con fibra según la presente invención no solo tiene excelentes propiedades mecánicas, sino que también presenta excelente retardo de la llama. Además, como el material compuesto reforzado con fibra puede producirse calentando el material preimpregnado a una baja temperatura durante un corto periodo de tiempo, pueden obtenerse excelente eficiencia económica, productividad y propiedad de manipulación.

Según el método de producción de la presente invención, un poli(sulfuro de arileno) puede formar fácilmente un material compuesto con un sustrato de fibra de refuerzo continua, de manera que la productividad puede mejorarse, por ejemplo, aumentando la velocidad de recogida, y la eficiencia económica puede mejorarse reduciendo la temperatura de procesamiento; por tanto, el método de producción de la presente invención puede usarse adecuadamente para producir un material de base de moldeo reforzado con fibra tal como un material preimpregnado, un material semi-impregnado o un material no tejido.

Breve descripción de los dibujos

[Fig. 1] La Fig. 1 es una vista esquemática que muestra una realización a modo de ejemplo de un material compuesto que comprende (A) un haz de fibras de refuerzo, (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') un poli(sulfuro de arileno) y (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) un compuesto de hierro de valencia baja.

[Fig. 2] La Fig. 2 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de realización preferida del material de moldeo según la presente invención.

[Fig. 3] La Fig. 3 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de la configuración en sección transversal de una realización preferida del material de moldeo según la presente invención en el centro del eje dirección.

[Fig. 4] La Fig. 4 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de la configuración en sección transversal de una realización preferida del material de moldeo según la presente invención en el centro del eje dirección.

[Fig. 5] La Fig. 5 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de la configuración en sección transversal de una realización preferida del material de moldeo según la presente invención en el centro del eje dirección.

[Fig. 6] La Fig. 6 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de la configuración en sección transversal de una realización preferida del material de moldeo según la presente invención en el centro del eje dirección.

[Fig. 7] La Fig. 7 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de la configuración en sección transversal de una realización preferida del material de moldeo según la presente invención en la dirección ortogonal.

[Fig. 8] La Fig. 8 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de la configuración en sección transversal de una realización preferida del material de moldeo según la presente invención en la dirección ortogonal.

[Fig. 9] La Fig. 9 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de la configuración en sección transversal de una realización preferida del material de moldeo según la presente invención en la dirección ortogonal.

[Fig. 10] La Fig. 10 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de la configuración en sección transversal de una realización preferida del material de moldeo según la presente invención en la dirección ortogonal.

[Fig. 11] La Fig. 11 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de la configuración en sección transversal de una realización preferida del material de moldeo según la presente invención en la dirección ortogonal.

[Fig. 12] La Fig. 12 muestra un ejemplo del aparato de producción usado en el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención. La flecha representa la dirección de recogida de un material de base de moldeo reforzado con fibra.

[Fig. 13] La Fig. 13 muestra un ejemplo del aparato de producción usado en el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención. La flecha representa la dirección de recogida de un material de base de moldeo reforzado con fibra.

[Fig. 14] La Fig. 14 muestra un ejemplo del aparato de producción usado en el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención. La flecha representa la dirección de recogida de un material de base de moldeo reforzado con fibra.

Modo para llevar a cabo la invención

El material de moldeo según la presente invención está constituido por (A) un haz de fibras de refuerzo continuas; (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') un poli(sulfuro de arileno); (C) una resina termoplástica; y (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) un compuesto de hierro de valencia baja. Primero, estos componentes se describirán cada uno.

<(A) Haz de fibras de refuerzo>

La fibra de refuerzo usada en la presente invención no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras de boro, fibras de alúmina, fibras minerales y fibras de carburo de silicio. También pueden usarse dos o más tipos de estas fibras en combinación.

Particularmente, desde el punto de vista de mejorar las características mecánicas del artículo moldeado resultante, se prefieren las fibras de carbono, ya que tienen excelente resistencia específica y rigidez específica. Entre las fibras anteriormente descritas, desde el punto de vista de obtener un artículo moldeado que tenga un peso ligero, alta resistencia y alto módulo elástico, se prefiere usar una fibra de carbono, particularmente una que tenga un módulo elástico a la tracción de 200 a 700 GPa. Además, como las fibras de carbono y fibras de refuerzo recubiertas de metal tienen alta conductividad eléctrica, se aplican particularmente preferentemente en el chasis de sistemas electrónicos y similares en los que se requieren propiedad de apantallamiento de las ondas electromagnéticas.

Además, en una realización más preferida de una fibra de carbono, por ejemplo, la cantidad de grupos funcionales superficiales (O/C), que se determina por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X como una relación atómica de oxígeno (O) y carbono (C) sobre la superficie de la fibra, está en el intervalo de 0,05 a 0,4. Cuanto mayor sea el valor de O/C, mayor será la cantidad de grupos funcionales sobre la superficie de la fibra de carbono, de manera que puede mejorarse la adhesión de la fibra de carbono a una resina de matriz. Sin embargo, cuando el valor de O/C es excesivamente alto, existe la preocupación de que pueda romperse la estructura cristalina de la superficie de la fibra de carbono. Puede obtenerse un artículo moldeado que tiene características mecánicas particularmente bien

equilibra cuando el valor de O/C está en el intervalo preferido anteriormente descrito.

La cantidad de grupos funcionales superficiales (O/C) puede determinarse por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X según los siguientes procedimientos. Primero, se eliminan un agente de encolado y similares de la fibra de carbono con un disolvente y la fibra de carbono resultante se corta y se extiende sobre un soporte de muestras de cobre. Entonces se realiza espectroscopia fotoelectrónica de rayos X a un ángulo de emisión fotoelectrónica de 90 °C usando $K_{\alpha 1, 2}$ de Mg como fuente de rayos X, manteniéndose la presión dentro de la cámara de muestras a 1×10^{-8} Torr. Como corrección de los picos atribuidos a la carga electrostática generada durante la medición, el valor de la energía cinética (E.C.) del principal pico C1S se ajusta a 969 eV. El área del pico C1S se determina restando una línea de base recta en el intervalo de C.E. de 958 a 972 eV. El área del pico O1S se determina restando una línea de base recta en el intervalo de C.E. de 714 a 726 eV. Aquí, la cantidad de grupos funcionales superficiales (O/S) se determina como una relación atómica que se calcula a partir de la relación de área del pico O1S y pico C1S anteriormente descritos usando el factor de sensibilidad relativo único para el aparato.

Un haz de fibras de refuerzo es más ventajoso en términos de eficiencia económica cuando contiene un mayor número de monofilamentos de fibra de refuerzo; por tanto, el número de monofilamentos es preferentemente no inferior a 10.000. Mientras tanto, un mayor número de monofilamentos de fibra de refuerzo tiende a ser más desventajoso en términos de la propiedad de impregnación de la resina de matriz; por tanto, en los casos en los que se usa un haz de fibras de carbono como el haz de fibras de refuerzo, desde el punto de vista de obtener tanto eficiencia económica como propiedad de impregnación satisfactorias, el número de monofilamentos es más preferentemente 15.000 a 100.000, particularmente preferentemente 20.000 a 50.000. En particular, un haz de fibras de refuerzo que tiene un mayor número de fibras es adecuado para obtener los efectos de la presente invención, que son excelente propiedad de impregnación de la resina termoplástica en el proceso de producción de un material de moldeo y buena dispersión de las fibras de refuerzo en el artículo moldeado resultante tras el moldeo por inyección.

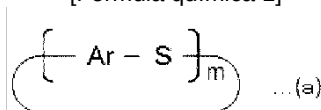
Además, con el fin de unir los monofilamentos en la forma de un haz de fibras de refuerzo, en la presente invención, también puede usarse un agente de encolado, además del componente (B). Adhiriendo el agente de encolado al haz de fibras de refuerzo, con el fin de mejorar la propiedad de manipulación de las fibras de refuerzo durante el transporte y la procesabilidad de las mismas en el proceso de producción de un material de moldeo, también pueden usarse uno o más agentes de encolado, por ejemplo, diversas resinas termoplásticas tales como resinas epoxi, resinas de uretano y resinas acrílicas, en combinación en una cantidad tal que no afecte adversamente los objetivos de la presente invención.

El "(A) haz de fibras de refuerzo continuas" usado en el material de moldeo de la presente invención se refiere a un haz de fibras de refuerzo en el que los monofilamentos están unidireccionalmente dispuestos y son continuos en la dirección longitudinal; sin embargo, no es necesario que todos los monofilamentos sean continuos sobre la longitud completa del haz de fibras de refuerzo, y algunos de los monofilamentos pueden estar fragmentados en el centro. Ejemplos de tal haz de fibras de refuerzo continuas incluyen haces de fibras unidireccionales, haces de fibras bidireccionales y haces de fibras multidireccionales; sin embargo, desde el punto de vista de la productividad en el proceso de producción de un material de moldeo, puede usarse más preferentemente un haz de fibras unidireccionales.

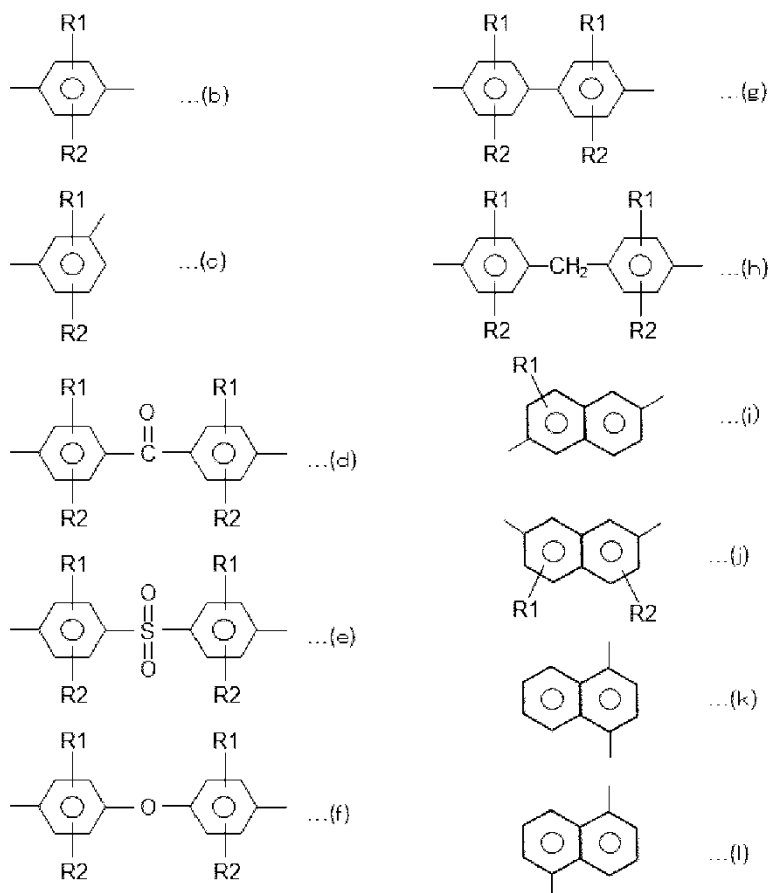
<(B) Prepolímero de poli(sulfuro de arileno)>

En la presente invención, como (B) prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se emplea preferentemente un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) que contiene un poli(sulfuro de arileno) cíclico en una cantidad de al menos el 50 % en peso y tiene un peso molecular promedio en peso inferior a 10.000. El término "poli(sulfuro de arileno) cíclico" usado en el presente documento se refiere a un compuesto cíclico representado por la siguiente fórmula (a) que contiene una unidad de repetición, -(Ar-S)-, como unidad estructural principal en una cantidad de preferentemente no inferior al 80 % en peso, más preferentemente no inferior al 90 % en peso, todavía más preferentemente no inferior al 95 % en peso. Ejemplos de Ar incluyen aquellas unidades que se representan por las fórmulas (b) a (l) descritas a continuación, entre las que una unidad representada por la fórmula (b) es particularmente preferida.

[Fórmula química 1]



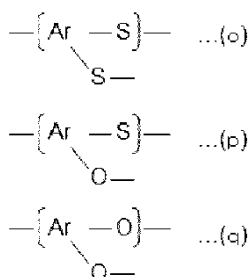
[Fórmula química 2]



- 5 (en las que R1 y R2 representan cada uno un sustituyente seleccionado de un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo arileno que tiene 6 a 24 átomos de carbono y un grupo halógeno; y R1 y R2 pueden ser iguales o diferentes)

10 En tanto que el poli(sulfuro de arileno) cíclico contenga la unidad de repetición anteriormente descrita como unidad estructural principal, también puede contener una pequeña cantidad de una unidad de ramificación o unidad de reticulación que se representa por las siguientes fórmulas (o) a (q) o similares. Se prefiere que la cantidad de una unidad de ramificación o unidad de reticulación tal que va a copolimerizarse esté en el intervalo del 0 al 1 % en moles con respecto a 1 mol de la unidad de repetición, -(Ar-S)-.

15 [Fórmula química 3]

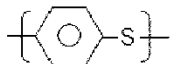


20 Además, en la presente invención, el poli(sulfuro de arileno) cíclico también puede ser cualquiera de un copolímero aleatorio, un copolímero de bloque y una mezcla de los mismos, que contienen la unidad de repetición anteriormente descrita.

25 Ejemplos representativos de los mismos incluyen poli(sulfuros de fenileno) cíclicos (representados por las fórmulas (b), (c) y (g) a (l) anteriormente descritas); sulfonas de poli(sulfuros de fenileno) cíclicos (representadas por la fórmula (e) anteriormente descrita); cetonas de poli(sulfuros de fenileno) cíclicos (representadas por la fórmula (d)

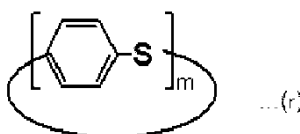
anteriormente descrita); éteres de poli(sulfuros de fenileno) cíclicos (representados por la fórmula (f) anteriormente descrita); y copolímeros aleatorios o de bloque cíclicos que contienen cualquiera de estos compuestos; y mezclas de los compuestos anteriormente descritos. Ejemplos de poli(sulfuros de arileno) cíclicos particularmente preferidos incluyen poli(sulfuros de fenileno) cíclicos (en lo sucesivo pueden abreviarse como "PPS cíclicos") que contienen, como unidad estructural principal, una unidad de sulfuro de p-fenileno:

[Fórmula química 4]



en una cantidad de no inferior al 80 % en peso, particularmente no inferior al 90 % en peso, que se representa por la siguiente fórmula (r):

[Fórmula química 5]



(en la que m representa el número de unidades de repetición).

El número de unidades de repetición, m, en el poli(sulfuro de arileno) cíclico representado por la fórmula (a) anteriormente descrita no está particularmente limitado; sin embargo, está, por ejemplo, en el intervalo de preferentemente 4 a 50, más preferentemente 4 a 25, todavía más preferentemente 4 a 15. Si m está en el intervalo preferido, como el punto de fusión del poli(sulfuro de arileno) cíclico no llega a ser excesivamente alto, se impregna fácilmente en un sustrato de fibra de refuerzo.

Además, el poli(sulfuro de arileno) cíclico puede tanto ser un único compuesto que tiene un único número de unidades de repetición como una mezcla de poli(sulfuros de arileno) cíclicos que tienen diferentes números de unidades de repetición; sin embargo, una mezcla de poli(sulfuros de arileno) cíclicos que tienen diferentes números de unidades de repetición es más preferida debido a que tiende a tener un menor punto de fusión y se impregna más fácilmente en un sustrato de fibra de refuerzo en comparación con un único compuesto que tiene un único número de unidades de repetición.

En la presente invención, es particularmente preferido que el componente contenido en (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) distinto del poli(sulfuro de arileno) cíclico sea un oligómero de poli(sulfuro de arileno) lineal. El término "oligómero de poli(sulfuro de arileno) lineal" usado en el presente documento se refiere a un homo-oligómero o co-oligómero que contiene una unidad de repetición, $-(Ar-S)-$, como unidad estructural principal en una cantidad de preferentemente no inferior al 80 % en moles. Ejemplos de Ar incluyen aquellas unidades que se representan por las fórmulas (b) a (l) anteriormente descritas, entre las que se prefiere particularmente una unidad representada por la fórmula (b). En tanto que el oligómero de poli(sulfuro de arileno) lineal contenga la unidad de repetición anteriormente descrita como unidad estructural principal, también puede contener una pequeña cantidad de una unidad de ramificación o unidad de reticulación que se representa por las fórmulas (o) a (q) anteriormente descritas o similares. Se prefiere que la cantidad de una unidad de ramificación o unidad de reticulación tal que va a copolimerizarse esté en el intervalo del 0 al 1 % en moles con respecto a 1 mol de la unidad de repetición, $-(Ar-S)-$. Además, el oligómero de poli(sulfuro de arileno) lineal también puede ser cualquiera de un copolímero aleatorio, un copolímero de bloque y una mezcla de los mismos, que contienen la unidad de repetición anteriormente descrita.

Ejemplos representativos de los mismos incluyen oligómeros de poli(sulfuro de fenileno), oligómeros de sulfonas de poli(sulfuros de fenileno), oligómeros de cetonas de poli(sulfuros de fenileno) y oligómeros de éteres de poli(sulfuros de fenileno), además de copolímeros aleatorios, copolímeros de bloque y mezclas de estos compuestos. Ejemplos de oligómeros de poli(sulfuro de arileno) lineal particularmente preferidos incluyen oligómeros de poli(sulfuro de fenileno) lineales que contienen una unidad de sulfuro de p-fenileno como unidad estructural principal del polímero en una cantidad no inferior al 80 % en moles, particularmente no inferior al 90 % en moles.

En la presente invención, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) contiene un poli(sulfuro de arileno) cíclico en una cantidad de preferentemente al menos el 50 % en peso, más preferentemente no inferior al 70 % en peso, todavía más preferentemente no inferior al 80 % en peso, incluso todavía más preferentemente no inferior al 90 % en peso. Además, el límite superior de la cantidad del poli(sulfuro de arileno) cíclico contenida en (B) prepolímero de poli(sulfuro de arileno) no está particularmente limitada; sin embargo, está en el intervalo de, por ejemplo, no superior al 98 % en peso, preferentemente no superior al 95 % en peso. Normalmente, cuanto mayor sea la relación de peso del poli(sulfuro de arileno) cíclico en (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), menor llegará a ser la

viscosidad del fundido del mismo, que se prefiere desde el punto de vista de la productividad de material de moldeo.

Además, cuanto mayor sea la relación de peso del poli(sulfuro de arileno) cíclico en (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), mayor tenderá a llegar a ser el grado de polimerización de (B') el poli(sulfuro de arileno) obtenido calentando. En la presente invención, ajustando la relación del poli(sulfuro de arileno) cíclico contenida en (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), puede ajustarse el grado de polimerización del (B') poli(sulfuro de arileno) resultante, de manera que la cantidad de gas generada durante el calentamiento pueda reducirse preferentemente adicionalmente.

En la presente invención, el límite superior del peso molecular de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) es, en términos de peso molecular promedio en peso, preferentemente inferior a 10.000, más preferentemente no superior a 5.000, todavía más preferentemente no superior a 3.000. Mientras tanto, el límite inferior es, en términos de peso molecular promedio en peso, preferentemente no inferior a 300, más preferentemente no inferior a 400, todavía más preferentemente no inferior a 500. Cuando el peso molecular promedio en peso es inferior al valor del límite superior preferido anteriormente descrito, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se impregna suficientemente en el haz de fibras de refuerzo, de manera que la productividad no se altera. Además, no se produce el desprendimiento del haz de fibras de refuerzo del material de moldeo resultante y no se deteriora la propiedad de manipulación.

Además, el punto de fusión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) usado en el material de moldeo de la presente invención es, desde el punto de vista de la moldeabilidad del material de moldeo, preferentemente 100 a 300 °C, más preferentemente 130 a 280 °C, lo más preferentemente 150 a 250 °C.

Teniendo el punto de fusión en el intervalo anteriormente descrito, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) no solo puede manipularse en una forma sólida a temperatura ambiente, sino que también es capaz de formar un material compuesto con (A) el haz de fibras de refuerzo continuas sin requerir una temperatura de procesamiento extrema en una boquilla de impregnación, recubridora, aparato formado de películas o similares.

En la presente invención, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) puede producirse por, por ejemplo, el siguiente método [B1] o [B2].

[B1] Un método de producción de un prepolímero de poli(sulfuro de arileno), que comprende las etapas de: calentar una mezcla que contiene al menos un compuesto aromático polihalogenado, un agente de sulfuración y un disolvente polar orgánico para obtener una resina de poli(sulfuro de arileno) por polimerización; separar una resina de poli(sulfuro de arileno) granular usando un tamiz de malla 80 (tamaño de poro: 0,125 mm); preparar una mezcla que contiene un componente de poli(sulfuro de arileno), que es un componente de poli(sulfuro de arileno) generado por la polimerización, pero que es diferente de la resina de poli(sulfuro de arileno) granular anteriormente descrita (denominada en lo sucesivo "oligómero de poli(sulfuro de arileno)"), un disolvente polar orgánico, agua y una sal de metal alcalino halogenada; separar y recuperar el oligómero de poli(sulfuro de arileno) de la mezcla; y someter el oligómero de poli(sulfuro de arileno) así obtenido a un proceso de purificación.

[B2] Un método de producción de un prepolímero de poli(sulfuro de arileno), que comprende las etapas de: calentar una mezcla que contiene al menos un compuesto aromático polihalogenado, un agente de sulfuración y un disolvente polar orgánico para obtener una resina de poli(sulfuro de arileno) por polimerización; eliminar el disolvente polar orgánico después de completarse la polimerización para preparar una mezcla que contiene la resina de poli(sulfuro de arileno), agua y una sal de metal alcalino halogenada; purificar la mezcla así obtenida para obtener una resina de poli(sulfuro de arileno) que contiene un prepolímero de poli(sulfuro de arileno); extraer el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) con un disolvente que no disuelve sustancialmente la resina de poli(sulfuro de arileno), pero disuelve el prepolímero de poli(sulfuro de arileno); y recuperar el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) así extraído.

En la presente invención, desde el punto de vista de reducir la generación de gas de descomposición durante la producción de material de moldeo, la reducción de peso de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) cuando se calienta (ΔW_r), que se determina por la ecuación (i) descrita más adelante, no es superior al 5 %, preferentemente no superior al 3 %, más preferentemente no superior al 2 %, todavía más preferentemente no superior al 1 %. Además, seleccionando un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) que cumpla tal requisito, puede minimizarse la reducción en el material durante la polimerización térmica del prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en un poli(sulfuro de arileno).

Además, en la presente invención, tal (B) prepolímero de poli(sulfuro de arileno) puede convertirse fácilmente en (B') un poli(sulfuro de arileno) polimerizando (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) bajo calor en presencia del (D) compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) compuesto de hierro de valencia baja descritos más adelante.

<(B') Poli(sulfuro de arileno)>

En la presente invención, (B') el poli(sulfuro de arileno) (en lo sucesivo también puede abreviarse como "PAS") es un

homopolímero o un copolímero que contiene una unidad de repetición, $-(Ar-S)-$, como unidad estructural principal en una cantidad de preferentemente no inferior al 80 % en moles, más preferentemente no inferior al 90 % en peso, todavía más preferentemente no inferior al 95 % en peso. Ejemplos de Ar incluyen aquellas unidades que se representan por las fórmulas (b) a (l) anteriormente descritas, entre las que una unidad representada por la fórmula (b) es particularmente preferida.

En tanto que (B') el poli(sulfuro de arileno) contenga la unidad de repetición anteriormente descrita como unidad estructural principal, también puede contener una pequeña cantidad de una unidad de ramificación o unidad de reticulación que se representa por las fórmulas (o) a (q) anteriormente descritas o similares. Se prefiere que la cantidad de una unidad de ramificación o unidad de reticulación tal que va a copolimerizarse esté en el intervalo del 0 al 1 % en moles con respecto a 1 mol de la unidad de repetición, $-(Ar-S)-$.

Además, en la presente invención, (B') el poli(sulfuro de arileno) también puede ser cualquiera de un copolímero aleatorio, un copolímero de bloque y una mezcla de los mismos, que contienen la unidad de repetición anteriormente descrita.

Ejemplos representativos de los mismos incluyen poli(sulfuros de fenileno), sulfonas de poli(sulfuros de fenileno), cetonas de poli(sulfuros de fenileno) y éteres de poli(sulfuros de fenileno), además de copolímeros aleatorios, copolímeros de bloque y mezclas de estos compuestos. Ejemplos de (B') poli(sulfuro de arileno) particularmente preferidos incluyen poli(sulfuros de fenileno) (en lo sucesivo también pueden abreviarse como "PPS") que contiene una unidad de sulfuro de p-fenileno como unidad estructural principal del polímero en una cantidad no inferior al 80 % en peso, particularmente no inferior al 90 % en peso.

En la presente invención, el peso molecular de (B') el poli(sulfuro de arileno) es, en términos de peso molecular promedio en peso, no inferior a 10.000, preferentemente no inferior a 15.000, más preferentemente no inferior a 18.000. Cuando el peso molecular promedio en peso de (B') el poli(sulfuro de arileno) es no inferior al valor del límite inferior preferido anteriormente descrito, el artículo moldeado resultante tiene características mecánicas satisfactorias. Además, incluso cuando el proceso de moldeo se realice a una mayor temperatura (por ejemplo, 360 °C), un componente de bajo peso molecular no se somete probablemente a una reacción de descomposición térmica, de manera que un gas de descomposición no produzca contaminación medioambiental en la proximidad del equipo de moldeo. El límite superior del peso molecular promedio en peso no está particularmente limitado; sin embargo, es, por ejemplo, preferentemente no superior a 1.000.000, más preferentemente no superior a 500.000, todavía más preferentemente no superior a 200.000. En este intervalo, el material de moldeo resultante puede obtener una alta moldeabilidad.

En la presente invención, el grado de la distribución del peso molecular de (B') el poli(sulfuro de arileno), es decir, el grado de dispersión representado por la relación del peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número (peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número) es no superior a 2,5, preferentemente no superior a 2,3, más preferentemente no superior a 2,1, todavía más preferentemente no superior a 2,0. Cuando el grado de dispersión está en el intervalo preferido, (B') el poli(sulfuro de arileno) contiene solo una pequeña cantidad de componente de bajo peso molecular, de manera que el artículo moldeado resultante tenga características mecánicas satisfactorias y no se produzca contaminación medioambiental en la proximidad del equipo de moldeo. Aquí, el peso molecular promedio en peso anteriormente descrito y el peso molecular promedio en número pueden determinarse por GPC normal (cromatografía de permeación en gel) tal como la SEC anteriormente descrita (cromatografía de exclusión por tamaño).

Además, en la presente invención, la viscosidad del fundido de (B') el poli(sulfuro de arileno) no está particularmente limitada; sin embargo, normalmente se prefiere que esté en el intervalo de, por ejemplo, 5 a 10.000 Pa·s (300 °C, tasa de cizallamiento de 1.000/s).

Además, en la presente invención, se prefiere que (B') el poli(sulfuro de arileno) no contenga sustancialmente halógeno distinto de cloro, concretamente flúor, bromo, yodo o astatina. En la presente invención, cuando (B') el poli(sulfuro de arileno) contiene cloro como halógeno, como el cloro es estable en el intervalo de temperatura en el que normalmente se usa (B') el poli(sulfuro de arileno), una pequeña cantidad de cloro no afecta significativamente las características mecánicas de (B') el poli(sulfuro de arileno) y un gas generado a partir de él no tiene efecto sobre el cuerpo humano. Sin embargo, cuando (B') el poli(sulfuro de arileno) contiene un halógeno distinto de cloro, un gas de descomposición generado debido a las propiedades únicas de tal halógeno puede afectar adversamente el entorno alrededor del equipo de moldeo. Por tanto, se requiere un equipo a gran escala para eliminar tal gas de descomposición. Aquí, la expresión "no contienen sustancialmente halógeno distinto de cloro" significa que, por ejemplo, cuando el polímero objeto se quema y una solución que ha absorbido el gas de combustión resultante se analiza cuantitativamente por cromatografía iónica o similares, la cantidad de halógenos distintos de cloro está por debajo del límite de detección. Además, en la presente invención, incluso cuando (B') el poli(sulfuro de arileno) contenga solo cloro como halógeno, por el mismo motivo que se ha descrito anteriormente, la cantidad de cloro no es superior al 1 % en peso, más preferentemente no superior al 0,5 % en peso, todavía más preferentemente no superior al 0,2 % en peso.

Desde el punto de vista de reducir la generación de un gas de descomposición durante el moldeo, se prefiere que la reducción de peso calentando (B') el poli(sulfuro de arileno) usado en la presente invención cumpla la siguiente ecuación (i).

$$\Delta W_r = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100 \leq 0,20 \text{ (\%)} \quad (i)$$

(en la que ΔW_r representa una tasa de reducción de peso (%) que se calcula a partir de un peso de muestra (W_2) a 330 °C basado en un peso de muestra (W_1) a 100 °C, siendo los pesos de muestra determinados por un análisis termogravimétrico en el que la muestra se calienta de 50 °C a una temperatura arbitraria no inferior a 330 °C a una tasa de calentamiento de 20 °C/min en una atmósfera no oxidante bajo presión atmosférica).

En (B') el poli(sulfuro de arileno) usado en la presente invención, el valor de ΔW_r no es superior al 0,20 %, preferentemente no superior al 0,16 %, todavía más preferentemente no superior al 0,13 %, incluso todavía más preferentemente no superior al 0,10 %. Cuando el valor de ΔW_r está en el intervalo preferido anteriormente descrito, por ejemplo, aunque un miembro de resina reforzada con fibra se calienta en caso de un fuego, la cantidad de gas generada del mismo es pequeña. ΔW_r puede determinarse por análisis termogravimétrico convencional. En este análisis se realizan mediciones a la presión atmosférica en una atmósfera no oxidante. El término "atmósfera no oxidante" usado en el presente documento se refiere a una atmósfera que sustancialmente no contiene oxígeno, es decir, una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón.

Además, en la medición de ΔW_r , el análisis termogravimétrico se realiza calentando la muestra de 50 °C a una temperatura arbitraria no inferior a 330 °C a una tasa de calentamiento de 20 °C/min. Además, en la presente invención, el análisis termogravimétrico se realiza manteniendo la muestra a 50 °C durante 1 minuto y posteriormente calentando la muestra a una tasa de calentamiento de 20 °C/min.

En la presente invención, (B') el poli(sulfuro de arileno) puede obtenerse calentando (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en presencia de (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) un compuesto de hierro de valencia baja. Según este método, en comparación con un caso en el que no se usa (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) un compuesto de hierro de valencia baja, (B') el poli(sulfuro de arileno) que tiene las propiedades anteriormente descritas puede obtenerse a una menor temperatura y a mayor tasa. Aquí, la expresión "velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') un poli(sulfuro de arileno)" se refiere a una relación del poli(sulfuro de arileno) cíclico en (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) convertido en un poli(sulfuro de arileno) de alto peso molecular.

En la presente invención, la tasa a la que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se convierte en (B') un poli(sulfuro de arileno) calentando es preferentemente no inferior al 70 %, más preferentemente no inferior al 80 %, todavía más preferentemente no inferior al 90 %. Cuando la velocidad de conversión es del 70 % o superior, puede obtenerse un poli(sulfuro de arileno) que tiene excelentes características mecánicas.

<(D) Compuesto de metal de transición de valencia cero>

En la presente invención puede usarse varios (D) compuestos de metal de transición de valencia cero como catalizador de la polimerización. Como (D) metal de transición de valencia cero se usa preferentemente un metal que pertenece a uno de los grupos VIII a XI y uno de los periodos IV a VI de la tabla periódica. Ejemplos de tales especies metálicas incluyen níquel, paladio, platino, hierro, rutenio, rodio, cobre, plata y oro, y el paladio y/o níquel se usa particularmente preferentemente. Como (D) compuesto de metal de transición de valencia cero son adecuados diversos complejos, y ejemplos de los mismos incluyen complejos que contienen, como ligando, trifenilfosfina, tri-*t*-butilfosfina, triciclohexilfosfina, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, dibencilidenacetona, dimetoxidibencilidenacetona, ciclooctadieno o carbonilo. Ejemplos específicos incluyen bis(dibencilidenacetona)paladio, tris(dibencilidenacetona)dipaladio, tetraquis(trifenilfosfina)paladio, bis(tri-*t*-butilfosfina)paladio, bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio, bis(triciclohexilfosfina)paladio, [P,P'-1,3-bis(di-*i*-propilfosfino)propano][P-1,3-bis(di-*i*-propilfosfino)propano]paladio, dímero de 1,3-bis(2,6-di-*i*-propilfenil)imidazol-2-iliden(1,4-naftoquinona)paladio, dímero de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-iliden(1,4-naftoquinona)paladio, bis(3,5,3',5'-dimetoxidibencilidenacetona)paladio, bis(tri-*t*-butilfosfina)platino, tetraquis(trifenilfosfina)platino, tetraquis(trifluorofosfina)platino, etilenbis(trifenilfosfina)platino, complejo de platino-2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrasiloxano, tetraquis(trifenilfosfina)níquel, tetraquis(trifenilfosfina)níquel, bis(1,5-ciclooctadieno)níquel, dodecacarbonilo de trihierro, pentacarbonilo de hierro, dodecacarbonilo de tetrarodio, hexadecacarbonilo de hexarodio y dodecacarbonilo de trirutenio. Estos catalizadores de la polimerización pueden usarse individualmente, o dos o más de los mismos pueden usarse como una mezcla o en combinación.

Como tal catalizador de la polimerización puede añadirse (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero anteriormente descrito, o (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero puede formarse en el sistema. Ejemplos de un método de formación de (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero en el sistema como en el último caso incluyen un método de formación de un complejo de un metal de transición en el sistema añadiendo un compuesto de metal de transición, tal como una sal de metal de transición, y un compuesto que funciona de ligando; y un método en el que se añade un complejo formado por un compuesto de metal de transición

tal como una sal de metal de transición y un compuesto que funciona de ligando.

Ejemplos de un compuesto de metal de transición, un ligando y un complejo formado por un compuesto de metal de transición y un ligando, que pueden usarse en la presente invención, se enumeran a continuación. Ejemplos de un compuesto de metal de transición usado para formar (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero en el sistema incluye acetatos y haluros de diversos metales de transición. Aquí, ejemplos de las especies de metales de transición incluyen acetatos y haluros de níquel, paladio, platino, hierro, rutenio, rodio, cobre, plata y oro, y ejemplos específicos de los mismos incluyen acetato de níquel, cloruro de níquel, bromuro de níquel, yoduro de níquel, sulfuro de níquel, acetato de paladio, cloruro de paladio, bromuro de paladio, yoduro de paladio, sulfuro de paladio, cloruro de platino, bromuro de platino, acetato de hierro, cloruro de hierro, bromuro de hierro, yoduro de hierro, acetato de rutenio, cloruro de rutenio, bromuro de rutenio, acetato de rodio, cloruro de rodio, bromuro de rodio, acetato de cobre, cloruro de cobre, bromuro de cobre, acetato de plata, cloruro de plata, bromuro de plata, acetato de oro, cloruro de oro y bromuro de oro. Además, el ligando que va a añadirse simultáneamente de manera que se forme (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero dentro del sistema no está particularmente limitado, en tanto que genere un metal de transición de valencia cero cuando (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) y el compuesto de metal de transición se calienten juntos; sin embargo, el ligando es preferentemente un compuesto básico y ejemplos del mismo incluyen trifenilfosfina, tri-*t*-butilfosfina, triciclohexilfosfina, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, dibencilidenacetona, carbonato sódico y etilendiamina. Además, ejemplos del complejo formado por un compuesto de metal de transición y un compuesto que funciona de ligando incluyen complejos que están compuestos de las diversas sales de metales de transición anteriormente descritas y ligandos. Ejemplos específicos de tales complejos incluyen diacetato de bis(trifenilfosfina)paladio, dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio, dicloruro de [1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio, dicloruro de [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]paladio, dicloro(1,5'-ciclooctadieno)paladio, dicloruro de bis(etilendiamina)paladio, dicloruro de bis(trifenilfosfina)níquel, dicloruro de [1,2-bis(difenilfosfino)etano]níquel, dicloruro de [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]níquel y dicloro(1,5'-ciclooctadieno)platino. Estos catalizadores de polimerización y ligandos pueden usarse individualmente, o dos o más de los mismos pueden usarse como una mezcla o en combinación.

El estado de valencia de un compuesto de metal de transición puede determinarse por análisis de estructura fina por absorción de rayos X (XAFS). La valencia de un compuesto de metal de transición puede analizarse irradiando el compuesto de metal de transición que se usa como catalizador en la presente invención, un poli(sulfuro de arileno) cíclico que contiene el compuesto de metal de transición o un poli(sulfuro de arileno) que contiene el compuesto de metal de transición con rayos X y comparando los picos máximos del coeficiente de absorción en espectros de absorción normalizados.

Por ejemplo, cuando se evalúa la valencia de un compuesto de paladio, es eficaz comparar espectros de absorción referentes a la estructura cercana al borde de absorción de rayos X (XANES) del borde L3, y la valencia puede determinarse comparando los picos máximos del coeficiente de absorción que se obtiene designando el punto al que la energía de rayos X es 3.173 eV como referencia y normalizando el coeficiente de absorción promedio en el intervalo de 3.163 a 3.168 eV y el coeficiente de absorción promedio en el intervalo de 3.191 a 3.200 eV para que sea 0 y 1, respectivamente. En el caso de paladio, un compuesto de paladio de valencia cero tiende a mostrar un pico máximo más pequeño del coeficiente de absorción normalizado en comparación con un compuesto de paladio divalente. Además, un compuesto de metal de transición que tiene un mayor efecto de facilitar la conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) tiende a mostrar un pico máximo más pequeño. Se supone que esto es debido a que un espectro de absorción referente a XANES se corresponde con la transición de un electrón interno a un orbital vacante y la intensidad del pico de absorción está influida por la densidad electrónica del orbital d.

Con el fin de permitir que un compuesto de paladio facilite la conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') un poli(sulfuro de arileno), el pico máximo del coeficiente de absorción normalizado es preferentemente no superior a 6, más preferentemente no superior a 4, todavía más preferentemente no superior a 3. En este intervalo puede facilitarse la conversión de poli(sulfuro de arileno) cíclico.

Específicamente, el cloruro de paladio divalente que no facilita la conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) muestra un pico máximo de 6,32, mientras que el tris(dibencilidenacetona)dipaladio, tetraquis(trifenilfosfina)paladio y bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio de valencia cero que facilitan la conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) muestran un pico máximo de 3,43, 2,99 y 2,07, respectivamente.

<(E) Compuesto de hierro de valencia baja>

En la presente invención puede usarse varios (E) compuestos de hierro de valencia baja como catalizador de la polimerización. Se sabe que un átomo de hierro puede asumir teóricamente un estado de valencia de -II, -I, 0, I, II, III, IV, V, VI, y el término "compuesto de hierro de valencia baja" se refiere a un compuesto de hierro que tiene una valencia de -II a II. Además, el término "(E) compuesto de hierro de valencia baja" usado en el presente documento se refiere a un compuesto de hierro que tiene una valencia de -II a II en el sistema de reacción cuando el poli(sulfuro de arileno) cíclico se convierte en un poli(sulfuro de arileno) calentando.

Ejemplos de (E) el compuesto de hierro de valencia baja incluyen aquellos compuestos de hierro que tienen una valencia de -II a II; sin embargo, desde los puntos de vista de la estabilidad, facilidad de manipulación, disponibilidad y similares de los mismos, como (E) compuesto de hierro de valencia baja en la presente invención, se emplea preferentemente un compuesto de hierro que tiene una valencia de 0 (valencia de cero), I (monovalente) o II (divalente) y, de entre ellos, es particularmente preferido un compuesto de hierro divalente.

Como compuesto de hierro divalente son adecuados varios compuestos de hierro, y ejemplos de los mismos incluyen haluros, compuesto de acetato, sulfato, fosfato y ferroceno de hierro divalente. Ejemplos específicos de tales compuestos de hierro incluyen cloruro de hierro, bromuro de hierro, yoduro de hierro, fluoruro de hierro, acetato de hierro, sulfato de hierro, fosfato de hierro, nitrato de hierro, sulfuro de hierro, metóxido de hierro, ftalocianina de hierro y ferroceno. De entre ellos, desde el punto de vista de dispersar uniformemente el compuesto de hierro en el poli(sulfuro de arileno) cíclico, se prefiere un haluro de hierro que tenga buena dispersibilidad en el poli(sulfuro de arileno) cíclico y, desde los puntos de vista de la eficiencia económica y las propiedades del poli(sulfuro de arileno) resultante, el cloruro de hierro es más preferido. Ejemplos de las propiedades del poli(sulfuro de arileno) incluyen solubilidad en 1-cloronaftaleno. Usando (E) el compuesto de hierro de valencia baja preferido de la presente invención tiende a obtenerse un poli(sulfuro de arileno) que tiene una parte pequeña, preferentemente ninguna parte, que sea insoluble en 1-cloronaftaleno. Esto significa que el poli(sulfuro de arileno) contiene una pequeña cantidad de unidad de ramificación o unidad de reticulación y esto puede considerarse como una propiedad deseable del poli(sulfuro de arileno) desde el punto de vista de obtener un artículo moldeado que tenga alta moldeabilidad y alta resistencia mecánica.

Como compuesto de hierro monovalente son adecuados varios compuestos de hierro, y ejemplos específicos de los mismos incluyen dímero de ciclopentadienilo-dicarbonilo de hierro y complejo de 1,10-fenantrolina-sulfato ferroso.

Como compuesto de hierro de valencia cero son adecuados varios compuestos de hierro, y ejemplos específicos de los mismos incluyen dodecacarbonilo de trihierro y pentacarbonilo de hierro.

Estos catalizadores de la polimerización pueden usarse individualmente, o dos o más de los mismos pueden usarse como una mezcla o en combinación.

Como tal catalizador de la polimerización puede añadirse (E) el compuesto de hierro de valencia baja anteriormente descrito, o (E) el compuesto de hierro de valencia baja puede formarse en el sistema. Ejemplos de un método de formación de (E) el compuesto de hierro de valencia baja en el sistema como en el último caso incluyen un método de formación de (E) un compuesto de hierro de valencia baja calentando un compuesto de hierro de valencia alta; y un método en el que un compuesto de hierro de valencia baja se forma en el sistema añadiendo un compuesto de hierro de valencia alta y un compuesto que tiene una propiedad de reducir el compuesto de hierro de valencia alta (co-catalizador) a un poli(sulfuro de arileno) cíclico. Ejemplos del método de formación de (E) un compuesto de hierro de valencia baja calentando un compuesto de hierro de valencia alta incluyen un método en el que (E) un compuesto de hierro de valencia baja se forma calentando un compuesto de hierro halogenado de valencia alta. En este caso, se supone que (E) un compuesto de hierro de valencia baja se forma cuando el compuesto de hierro halogenado de valencia alta se calienta y una parte del halógeno que constituye el compuesto de hierro halogenado de valencia alta se disocia, por consiguiente.

En la presente invención, en los casos en los que (E) el compuesto de hierro de valencia baja es una sustancia que se deteriora gradualmente durante el almacenamiento, preferentemente se emplea un método en el que se añade un compuesto de hierro de valencia alta más estable y (E) el compuesto de hierro de valencia baja se forma a partir del mismo en el sistema durante el proceso de convertir (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') un poli(sulfuro de arileno). Un método tal se prefiere debido a que permite el almacenamiento a largo plazo del material de moldeo resultante y es capaz de mejorar la tasa a la que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se convierte en (B') un poli(sulfuro de arileno).

Ejemplos del compuesto de hierro de valencia alta que puede usarse en la presente invención se enumeran a continuación. Como compuesto de hierro de valencia alta usado para formar (E) el compuesto de hierro de valencia baja dentro del sistema son adecuados varios compuestos de hierro, y ejemplos de los mismos incluyen compuestos de hierro trivalentes tales como cloruro de hierro, bromuro de hierro, fluoruro de hierro, citrato de hierro, nitrato de hierro, sulfato de hierro, acetilacetato de hierro, acetilacetato de hierro, dietilditiocarbamato de hierro, etóxido de hierro, isopropóxido de hierro y acrilato de hierro. De entre ellos, desde el punto de vista de dispersar uniformemente el compuesto de hierro en el poli(sulfuro de arileno) cíclico, se prefiere un haluro de hierro que tiene buena dispersibilidad en el poli(sulfuro de arileno) cíclico y, desde los puntos de vista de la eficiencia económica y las propiedades del poli(sulfuro de arileno) resultante, es más preferido el cloruro de hierro. Ejemplos de las propiedades del poli(sulfuro de arileno) incluyen solubilidad en 1-cloronaftaleno. Usando (E) el compuesto de hierro de valencia baja preferido de la presente invención tiende a obtenerse un poli(sulfuro de arileno) que tiene una parte pequeña, preferentemente ninguna parte, que sea insoluble en 1-cloronaftaleno. Esto significa que el poli(sulfuro de arileno) contiene una pequeña cantidad de unidad de ramificación o unidad de reticulación y esto puede considerarse como una propiedad deseable del poli(sulfuro de arileno) desde el punto de vista de obtener un artículo moldeado que tiene alta moldeabilidad y alta resistencia mecánica.

Ejemplos de co-catalizador que pueden usarse en la presente invención se enumeran a continuación. El co-catalizador que va a añadirse para la formación de (E) el compuesto de hierro de valencia baja en el sistema no está particularmente limitado, en tanto que genere un compuesto de hierro de valencia baja sometiendo a una reacción con un compuesto de hierro de valencia alta cuando un poli(sulfuro de arileno) cíclico y el compuesto de hierro de valencia alta se calientan juntos. Como co-catalizador se usa preferentemente un compuesto que tiene una propiedad de reducir diversos sustancias orgánicas e inorgánicas, y ejemplos de tal compuesto incluyen cloruro de cobre (I), cloruro de estaño (II), cloruro de titanio (III), etilendiamina, N,N'-dimetiletilendiamina, trifenilfosfina, tri-*t*-butilfosfina, triciclohexilfosfina y 1,2-bis(difenilfosfino)etano. De entre ellos se prefieren el cloruro de cobre (I), cloruro de estaño (II) y cloruro de titanio (III), y el cloruro de cobre (I) y el cloruro de estaño (II), que pueden ser manipulados de forma segura en un estado sólido, son más preferidos.

Estos catalizadores y co-catalizadores de la polimerización pueden usarse individualmente, o dos o más de los mismos pueden usarse como una mezcla o en combinación.

El estado de valencia del compuesto de hierro y la estructura en la proximidad del átomo de hierro pueden determinarse por análisis de estructura fina por absorción de rayos X (XAFS). El estado de valencia del compuesto de hierro y la estructura en la proximidad del átomo de hierro pueden determinarse irradiando el compuesto de hierro usado como catalizador, o el compuesto de poli(sulfuro de arileno) cíclico que contiene hierro, o el compuesto de poli(sulfuro de arileno) que contiene hierro con rayos X, y comparando las formas de los espectros de absorción.

Quando se evalúa la valencia del compuesto de hierro es eficaz comparar los espectros de absorción referentes a la estructura cercana al borde de absorción de rayos X (XANES) del borde K, y la valencia puede evaluarse comparando las energías a las que suben los espectros respectivos. El espectro obtenido por la medición de un compuesto de hierro divalente y el espectro obtenido por la medición de un compuesto de hierro de valencia cero tienen una tendencia a que el pico principal suba a un punto de energía inferior al espectro obtenido por la medición de un compuesto de hierro trivalente. Concretamente, el aumento del pico principal de un compuesto de hierro trivalente tal como cloruro de hierro (III) u óxido de hierro (III) se observa a aproximadamente 7120 eV mientras que el aumento del pico principal de un compuesto de hierro divalente tal como cloruro de hierro (II) o cloruro de hierro (II) tetrahidratado se observa de aproximadamente 7110 a aproximadamente 7115 eV, y se observa una estructura de hombro de aproximadamente 7110 eV en el espectro de un compuesto de hierro de valencia cero tal como metal hierro (0). También hay una tendencia a que la parte superior del pico del pico principal del espectro obtenido por la medición de un compuesto de hierro divalente se localice en un punto de menor energía que la del espectro obtenido por la medición de un compuesto de hierro trivalente. Concretamente, la parte superior del pico del pico principal de un compuesto de hierro trivalente se observa de aproximadamente 7128 a aproximadamente 7139 eV, y la de un compuesto de hierro divalente se observa de aproximadamente 7120 a aproximadamente 7128 eV. Más concretamente, las partes superiores de los picos del pico principal de cloruro de hierro (III) y óxido de hierro (III) que son compuestos de hierro trivalentes se observan de aproximadamente 7128 a aproximadamente 7134 eV y a aproximadamente 7132 eV, respectivamente; y las partes superiores de los picos del pico principal de cloruro de hierro (II) y cloruro de hierro (II) tetrahidratado que son compuestos de hierro divalentes se observan a aproximadamente 7120 eV y a aproximadamente 7123 eV, respectivamente.

Quando se evalúa la estructura en la proximidad del átomo de hierro en el compuesto de hierro es eficaz comparar las funciones de distribución radial obtenidas por estructura fina por absorción de rayos X extendida (EXAFS) del borde K, y la estructura puede evaluarse comparando las distancias entre los puntos a los que se observan los picos respectivos. Con metal de hierro (0) se observan picos resultantes del enlace Fe-Fe a aproximadamente 0,22 nm y a aproximadamente 0,44 nm. Con cloruro de hierro (III) se observa un pico resultante del enlace Fe-Cl de aproximadamente 0,16 a aproximadamente 0,17 nm. Con cloruro de hierro (II) se observa un pico resultante del enlace Fe-Cl a aproximadamente 0,21 nm; con cloruro de hierro (II) tetrahidratado se observa un pico resultante del enlace Fe-Cl de aproximadamente 0,16 a aproximadamente 0,17 nm y también se observa un subpico, aunque se cree que es resultante de otro enlace Fe-Cl a aproximadamente 0,21 nm. Con óxido de hierro (III) se observa un pico resultante del enlace Fe-O de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,17 nm, y se observa un pico resultante del enlace Fe-Fe, etc., de aproximadamente 0,26 a aproximadamente 0,33 nm.

Así, el estado de valencia del compuesto de hierro y la estructura en la proximidad del átomo de hierro pueden determinarse comparando el espectro obtenido por análisis de estructura fina por absorción de rayos X (XAFS) durante la reacción o del producto de reacción con espectros de diversos compuestos de hierro.

Quando se añade el compuesto de hierro anteriormente descrito, se prefiere que la adición se realice en ausencia de humedad. El contenido de humedad de una fase gaseosa con la que el poli(sulfuro de arileno) cíclico y el compuesto de hierro añadido se ponen en contacto es preferentemente del 1 % en peso o menos, más preferentemente del 0,5 % en peso o menos, todavía más preferentemente del 0,1 % en peso o menos, y se prefiere particularmente que la fase gaseosa no contenga sustancialmente humedad. La relación molar de la cantidad total de la humedad contenida en el poli(sulfuro de arileno) cíclico, la humedad contenida en el catalizador de la polimerización y la humedad contenida en el catalizador de la polimerización en una forma de hidrato es, con respecto a la cantidad añadida de catalizador de la polimerización, no superior a 9, preferentemente no superior a 6, más preferentemente

no superior a 3, todavía más preferentemente no superior a 1, incluso todavía más preferentemente no superior a 0,1. Es incluso más preferido que el catalizador de la polimerización no contenga sustancialmente humedad. Cuando el contenido de humedad es no superior a la cantidad anteriormente descrita, pueden inhibirse reacciones secundarias tales como la reacción de oxidación y la reacción de hidrólisis de (E) el compuesto de hierro de valencia baja. Por consiguiente, un hidrato es más preferido que un hidrato como la forma de compuesto de hierro que va a añadirse.

Además, cuando se añade un compuesto de hierro, con el fin de prevenir que la humedad se incorpore en el poli(sulfuro de arileno) cíclico y el compuesto de hierro, pueden añadirse el compuesto de hierro y un desecante en combinación. Ejemplos del desecante incluyen metales, desecantes neutros, desecantes básicos y desecantes ácidos. Con el fin de inhibir la oxidación de (E) el compuesto de hierro de valencia baja, es importante no permitir que exista una sustancia oxidante en el sistema; por tanto, se prefieren desecantes neutros y desecantes básicos. Ejemplos específicos de los mismos incluyen, como desecantes neutros, cloruro de calcio, óxido de aluminio, sulfato de calcio, sulfato de magnesio y sulfato de sodio; y, como desecantes básicos, carbonato de potasio, óxido de calcio y óxido de bario. De entre ellos se prefieren cloruro de calcio y óxido de aluminio, que tienen una capacidad de absorción de humedad relativamente grande y son fáciles de manipular. En los casos en los que un compuesto de hierro y un desecante se añadan en combinación, la cantidad de humedad eliminada por el desecante no está incluida en la cantidad total de humedad contenida en el poli(sulfuro de arileno) cíclico, la humedad contenida en el catalizador de la polimerización y la humedad contenida en el catalizador de la polimerización en una forma de hidrato.

El contenido de humedad anteriormente descrito puede determinarse por el método de Karl Fisher. Además, la cantidad de humedad contenida en la fase gaseosa con la que el poli(sulfuro de arileno) cíclico y el compuesto de hierro añadido se ponen en contacto también puede calcularse a partir de la temperatura y humedad relativa de la fase gaseosa. Además, la cantidad de humedad contenida en el poli(sulfuro de arileno) cíclico y la de la humedad contenida en el catalizador de la polimerización pueden determinarse usando un medidor de humedad por infrarrojos o cromatografía de gases, o a partir del cambio en el peso del mismo antes y después de calentarse a una temperatura de aproximadamente 100 a 110 °C.

Cuando se añade el compuesto de hierro anteriormente descrito, se prefiere que la adición se realice en una atmósfera no oxidante. La expresión "una atmósfera no oxidante" usada en el presente documento se refiere a una atmósfera que tiene una concentración de oxígeno no superior al 5 % en volumen, preferentemente no superior al 2 % en volumen en la fase gaseosa con la que el poli(sulfuro de arileno) cíclico y el compuesto de hierro añadido se ponen en contacto, y más preferentemente una atmósfera que no contiene sustancialmente oxígeno, es decir, una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón. De entre ellos, particularmente desde los puntos de vista de la eficiencia económica y la facilidad de manipulación, se prefiere una atmósfera de nitrógeno. Además, cuando se añade el compuesto de hierro anteriormente descrito, se prefiere que la adición se realice en ausencia de una sustancia oxidante. La expresión "en ausencia de una sustancia oxidante" usada en el presente documento significa que la relación molar de la sustancia oxidante contenida en el poli(sulfuro de arileno) cíclico con respecto al catalizador de la polimerización añadido es no superior a 1, preferentemente no superior a 0,5, más preferentemente no superior a 0,1. La expresión "en ausencia de una sustancia oxidante" significa todavía más preferentemente una condición que no contiene sustancialmente agente de oxidación. El término "sustancia oxidante" se refiere a un compuesto que oxida el catalizador de la polimerización anteriormente descrito y no tiene actividad catalítica, tal como una sustancia que convierte el catalizador de la polimerización en óxido de hierro (III). Ejemplos de tal sustancia oxidante incluyen oxígeno, peróxido orgánico y peróxido inorgánico. Bajo una condición tal pueden inhibirse reacciones secundarias tales como la reacción de oxidación del compuesto de hierro de valencia baja.

La concentración a la que (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja se usa varía dependiendo del peso molecular previsto de (B') el poli(sulfuro de arileno) resultante y el tipo de (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja; sin embargo, es normalmente 0,001 al 20 % en moles, preferentemente 0,005 al 15 % en moles, todavía más preferentemente 0,01 al 10 % en moles, basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno). Cuando la concentración es 0,001 % en moles o superior, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se convierte suficientemente en (B') un poli(sulfuro de arileno), mientras que cuando la concentración es del 20 % en moles o inferior, puede obtenerse (B') el poli(sulfuro de arileno) que tiene las propiedades anteriormente descritas.

Además, en la presente invención, (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja permanece incluso después de polimerizar (B') el poli(sulfuro de arileno) calentando. Por tanto, (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja está característicamente contenido una concentración del 0,001 al 20 % en moles, preferentemente 0,005 al 15 % en moles, más preferentemente 0,01 al 10 % en moles, también basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en (B') el poli(sulfuro de arileno).

Quando se añade (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja, puede añadirse como tal y, después de la adición a (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), se prefiere que sea uniformemente. Ejemplos de un método de dispersar uniformemente (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja incluyen un método de dispersión mecánica y un método de dispersión usando un disolvente. Ejemplos específicos del método de dispersión mecánica incluyen aquellos métodos que utilizan un pulverizador, un agitador, un mezclador o un mortero. Ejemplos específicos del método de dispersión usando un disolvente incluyen un método en el que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se disuelve o se dispersa en un disolvente y se añade al mismo una cantidad prescrita de (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja, seguido de eliminación del disolvente. Además, en los casos en los que (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja estén en forma de un sólido cuando se dispersan, con el fin de permitir dispersión más uniforme, se prefiere que (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja tengan un tamaño de partícula promedio no superior a 1 mm.

<(C) Resina termoplástica>

(C) La resina termoplástica usada en la presente invención no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen resinas basadas en poliéster tales como resinas de poli(tereftalato de etileno) (PET), resinas de poli(tereftalato de butileno) (PBT), resinas de poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), resinas de poli(naftalato de etileno) (PENp) y poliésteres de cristal líquido; resinas de poliolefina tales como resinas de polietileno (PE), resinas de polipropileno (PP) y resinas de polibutileno; resinas basadas en estireno; resinas de uretano; resinas de polioximetileno (POM); resinas de poliamida (PA); resinas de policarbonato (PC); resinas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA); resinas de poli(cloruro de vinilo) (PVC); resinas de poli(sulfuro de fenileno) (PPS); resinas de poli(fenilén éter) (PPE); resinas de PPE modificadas; resinas de poliimida (PI); resinas de poliamida-imida (PAI); resinas de poliéter-imida (PEI); resinas de polisulfona (PSU); resinas de PSU modificadas; resinas de poliéter-sulfona (PES); resinas de policetona (PK); resinas de poliéter-cetona (PEK); resinas de poliéter-éter-cetona (PEEK); resinas de poliéter-cetona-cetona (PEKK); resinas de polialilato (PAR); resinas de poliéter-nitrilo (PEN); resinas fenólicas; resinas de resina fenoxi; resinas basadas en flúor tales como politetrafluoroetileno; copolímeros y formas modificadas de estas resinas; y mezclas de dos o más de estas resinas.

De entre estas resinas termoplásticas, desde el punto de vista de mejorar adicionalmente los efectos de la presente invención, puede seleccionarse preferentemente una resina que tiene excelente resistencia al calor. La expresión "resina que tiene excelente resistencia al calor" se refiere a, por ejemplo, una resina cristalina que tiene un punto de fusión de no inferior a 200 °C, preferentemente no inferior a 220 °C, más preferentemente no inferior a 240 °C, todavía más preferentemente no inferior a 260 °C, o una resina amorfa que tiene una temperatura de deflexión bajo carga de no inferior a 120 °C, preferentemente no inferior a 140 °C, más preferentemente no inferior a 160 °C, todavía más preferentemente no inferior a 180 °C. Por consiguiente, ejemplos de resinas preferidas incluyen resinas de poliamida, resinas de poliimida, resinas de poliamida-imida, resinas de poliéter-imida, resinas de poliéter-cetona, resinas de poliéter-éter-cetona, resinas de poliéter-cetona-cetona, resinas de poliéter-sulfona, resinas de poli(sulfuro de fenileno), resinas de poliamida, resinas de poliéter-imida, resinas de poliamida-imida, resinas de poliéter-éter-cetona y resinas de poli(sulfuro de fenileno). En los casos en los que (C) la resina termoplástica sea una resina de poli(sulfuro de fenileno), la resina de poli(sulfuro de fenileno) y el componente (B') anteriormente descrito pueden ser iguales o diferentes; sin embargo, con el fin de obtener los objetivos de la presente invención, se prefiere usar una resina de PPS que tenga un peso molecular superior al del componente (B') anteriormente descrito.

Además, en la presente invención, desde el punto de vista de las características mecánicas del artículo moldeado obtenido moldeando el material de moldeo, el peso molecular de (C) la resina termoplástica es, en términos de peso molecular promedio en peso, preferentemente no inferior a 10.000, más preferentemente no inferior a 20.000, particularmente preferentemente no inferior a 30.000. Un mayor peso molecular promedio en peso es más ventajoso debido a que así mejoran la resistencia y la elasticidad de la resina de matriz. Mientras tanto, el límite superior del peso molecular promedio en peso no está particularmente limitado; sin embargo, desde el punto de vista de la fluidez en el moldeo, es, por ejemplo, preferentemente no superior a 1.000.000, más preferentemente no superior a 500.000. Aquí, el peso molecular promedio en peso anteriormente descrito puede determinarse por GPC normal (cromatografía de permeación en gel) tal como la SEC anteriormente descrita (cromatografía de exclusión por tamaño).

(C) La resina termoplástica ejemplificada anteriormente también puede contener agente(s) de refuerzo de fibra, agente(s) de mejora de la resistencia al impacto tales como un elastómero o un componente de goma, otra(s) carga(s) y/o aditivo(s) en una cantidad tal que no se afecten adversamente los objetivos de la presente invención. Ejemplos de los mismos incluyen una carga inorgánica, un retardante de la llama, un agente que confiere conductividad, un agente de nucleación de cristales, un absorbente de ultravioleta, un antioxidante, un agente de amortiguación, un agente antibacteriano, un repelente de insectos, un desodorante, un inhibidor de la coloración, un estabilizador del calor, un agente de desmoldeo, un agente antiestático, un plastificante, un lubricante, un agente colorante, un pigmento, un tinte, un agente espumante, un agente antiespumante y un agente de acoplamiento.

<Material de moldeo>

El material de moldeo según la presente invención está constituido por (A) un haz de fibras de refuerzo; (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') un poli(sulfuro de arileno); (C) una resina termoplástica; y (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) un compuesto de hierro de valencia baja.

Cuando la cantidad total de los componentes (A) a (C) se toma como el 100 % en peso, la cantidad de (A) el haz de fibras de refuerzo es 1 al 50 % en peso, preferentemente 5 al 45 % en peso, más preferentemente 10 al 40 % en peso. Cuando la cantidad de (A) el haz de fibras de refuerzo es inferior al 1 % en peso, las características mecánicas del artículo moldeado resultante pueden no ser satisfactorias, mientras que cuando la cantidad es superior al 50 % en peso, la fluidez del material de moldeo en el momento del moldeo por inyección puede reducirse.

Además, cuando la cantidad total de los componentes (A) a (C) se toma como el 100 % en peso, la cantidad de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') el poli(sulfuro de arileno) es 0,1 al 40 % en peso, preferentemente 0,5 al 30 % en peso, más preferentemente 1 al 20 % en peso. Usando (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') el poli(sulfuro de arileno) en este intervalo puede obtenerse un material de moldeo que tiene excelente moldeabilidad y propiedad de manipulación. Cuando la cantidad del componente (B) o (B') es inferior al 0,1 % en peso, la impregnación del mismo en (A) el haz de fibras de refuerzo puede no ser suficiente, de manera que la propiedad de manipulación del material de moldeo resultante puede no ser satisfactoria. Mientras tanto, cuando la cantidad del componente (B) o (B') es superior al 40 % en peso, las características mecánicas del artículo moldeado resultante pueden no ser satisfactorias.

Además, cuando la cantidad total de los componentes (A) a (C) se toma como el 100 % en peso, la cantidad de (C) la resina termoplástica es 10 al 98,9 % en peso, preferentemente 25 al 94,5 % en peso, más preferentemente 40 al 89 % en peso. Usando (C) la resina termoplástica en este intervalo puede obtenerse un material de moldeo que tiene excelente moldeabilidad y propiedad de manipulación. Cuando la cantidad de componente (C) es inferior al 10 % en peso, la fluidez del material de moldeo en el momento del moldeo por inyección puede reducirse, mientras que cuando la cantidad es superior al 98,9 % en peso, las características mecánicas del artículo moldeado resultante pueden no ser satisfactorias.

El material de moldeo según la presente invención está constituido de tal manera que (C) una resina termoplástica está dispuesta en contacto con un material compuesto compuesto de (A) un haz de fibras de refuerzo continuas, (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') un poli(sulfuro de arileno) y (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) un compuesto de hierro de valencia baja.

Un material compuesto está formado por tres componentes, que son (A) un haz de fibras de refuerzo; (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') un poli(sulfuro de arileno); y (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) un compuesto de hierro de valencia baja. Este material compuesto tiene una configuración tal mostrada en la Fig. 1 y los espacios entre los monofilamentos de (A) el haz de fibras de refuerzo están llenos con (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') el poli(sulfuro de arileno). Es decir, (A) las fibras de refuerzo se dispersan en forma de islas en el mar de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') el poli(sulfuro de arileno).

Además, se prefiere que, debido a la función como catalizador de la polimerización, (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja existan preferentemente en el mar de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') el poli(sulfuro de arileno) y/o en la interfase entre (A) el haz de fibras de refuerzo y (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') el poli(sulfuro de arileno).

En una realización preferida del material de moldeo de la presente invención, como se muestra en la Fig. 2, (A) el haz de fibras de refuerzo está dispuesto sustancialmente paralelo a la dirección del centro del eje del material de moldeo y tiene sustancialmente la misma longitud que el del material de moldeo.

La expresión "dispuesto sustancialmente paralelo" usada en el presente documento se refiere a una condición en la que el eje principal del haz de fibras de refuerzo y el del material de moldeo están orientados en la misma dirección, y el desplazamiento angular entre estos ejes es preferentemente no superior a 20°, más preferentemente no superior a 10°, más preferentemente no superior a 5°. Además, por ejemplo, en el caso de un material de moldeo en forma de pella, la expresión "sustancialmente la misma longitud" usada en el presente documento se refiere a una condición en la que el haz de fibras de refuerzo no está roto en el centro de la pella o la pella no contiene sustancialmente haz de fibras de refuerzo significativamente más corto que la longitud completa de la pella. La cantidad de haz de fibras de refuerzo significativamente más corto que la longitud completa de la pella no se define particularmente aquí; sin embargo, cuando el contenido de fibras de refuerzo que tienen una longitud del 50 % o menos de la longitud completa de la pella no es superior al 30 % en peso, se evalúa que el material de moldeo no contiene sustancialmente haz de fibras de refuerzo significativamente más corto que la longitud completa de la pella. Además, el contenido de fibras de refuerzo que tienen una longitud del 50 % o menos de la longitud completa de la pella es preferentemente del 20 % en peso. Aquí, el término "longitud completa de la pella" se refiere a la longitud de la pella en la dirección de la orientación de la fibra de refuerzo. Permitiendo que (A) el haz de fibras de refuerzo

tenga una longitud equivalente a la del material de moldeo, puede aumentarse la longitud de las fibras de refuerzo en el artículo moldeado resultante, de manera que pueda obtenerse un artículo moldeado que tiene excelentes características mecánicas.

5 Las Fig. 3 a 6 muestran cada una esquemáticamente un ejemplo de la configuración en sección transversal del material de moldeo según la presente invención en la dirección del centro del eje y las Fig. 7 a 10 muestran cada una esquemáticamente un ejemplo de la configuración en sección transversal del material de moldeo según la presente invención en la dirección ortogonal.

10 La configuración en sección transversal del material de moldeo no está particularmente limitada a las mostradas en las figuras anteriormente descritas, en tanto que (C) la resina termoplástica esté dispuesta en contacto con el material compuesto compuesto de (A) el haz de fibras de refuerzo continuas, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') el poli(sulfuro de arileno), y (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja. Sin embargo, como se representa en las Fig. 3 a 5 que muestran cada una una sección transversal en el centro del eje dirección, se prefiere que el material de moldeo tenga una constitución en la que el material compuesto que sirve de núcleo esté emparedado por (C) la resina termoplástica en capas.

Además, como se representa en las Fig. 7 a 9, que muestran cada una una sección transversal en la dirección ortogonal, se prefiere que el material de moldeo tenga una constitución en la que (C) la resina termoplástica esté dispuesta rodeando el material compuesto que sirve de núcleo en forma de una estructura de núcleo en vaina. En los casos en los que una pluralidad de materiales compuestos esté dispuesta para ser cubiertos por (C) la resina termoplástica como se muestra en la Fig. 11, el número de materiales compuestos es preferentemente alrededor de 2 a 6.

25 El material compuesto y (C) la resina termoplástica también pueden adherirse entre sí en su límite para estar en una condición en la que (C) la resina termoplástica parcialmente se impregna en el material compuesto cerca del límite y se compatibiliza con (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') el poli(sulfuro de arileno) en el material compuesto, o una condición en la que (C) la resina termoplástica se impregna en las fibras de refuerzo.

30 El material de moldeo puede mantener continuamente sustancialmente la misma forma en sección transversal en la dirección del centro del eje. Dependiendo del método de moldeo, un material de moldeo continuo tal puede cortarse a una cierta longitud.

En el material de moldeo según la presente invención, por ejemplo, por un método tal como moldeo por inyección o moldeo por compresión, el material compuesto compuesto de (A) el haz de fibras de refuerzo continuas, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') el poli(sulfuro de arileno), y (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja, puede amasarse con (C) la resina termoplástica para producir un artículo moldeado final. Desde el punto de vista de la propiedad de manipulación del material de moldeo, es importante que el material compuesto anteriormente descrito y (C) la resina termoplástica no se separen y mantengan la configuración anteriormente descrita hasta que el material de moldeo se moldee. Como (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) tiene un bajo peso molecular, es frecuentemente un sólido que es generalmente relativamente frágil y así se rompe fácilmente a temperatura ambiente. Por tanto, se desea que (C) la resina termoplástica se disponga de tal manera que proteja el material compuesto y así prevenga que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se rompa y se disperse debido a un choque, abrasión o similares que pueden producirse durante el transporte y la manipulación del material de moldeo antes de la etapa de moldeo. Además, como el material compuesto y (C) la resina termoplástica son totalmente diferentes en su forma (relación de tamaño y aspecto), gravedad específica y peso, pueden separarse durante el transporte y la manipulación del material antes del proceso de moldeo o durante la transferencia del material en la etapa de moldeo, causando variaciones en las características mecánicas de los artículos moldeados resultantes, una reducción en la fluidez que conduce a obstrucción del molde y/o bloqueo en la etapa de moldeo.

Por tanto, como se ilustra en las Fig. 7 a 9, se prefiere que el material de moldeo tenga una constitución en la que (C) la resina termoplástica esté dispuesta rodeando el material compuesto compuesto de (A) el haz de fibras de refuerzo, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') el poli(sulfuro de arileno), y (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja, es decir, una estructura de núcleo en vaina en la que el material compuesto compuesto de (A) el haz de fibras de refuerzo, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') el poli(sulfuro de arileno), y (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja forme el núcleo y (C) la resina termoplástica rodee el material compuesto.

En una configuración tal, como (C) la resina termoplástica de alto peso molecular cubre el (B) prepolímero de poli(sulfuro de arileno) frágil y está dispuesta sobre la superficie que es probable que se someta a abrasión, se mantiene fácilmente la forma del material de moldeo. Además, con respecto a qué constitución - una constitución en la que (C) la resina termoplástica está dispuesta rodeando el material compuesto compuesto de (A) el haz de fibras de refuerzo, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') el poli(sulfuro de arileno), y (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja, o una constitución en la que el

material compuesto y (C) la resina termoplástica están dispuestos en capas - es más ventajosa desde los puntos de vista de la facilidad de producción y la facilidad de manipulación de los materiales, es más preferido que (C) la resina termoplástica se disponga rodeando el material compuesto.

5 Como se describe anteriormente, se desea que (A) el haz de fibras de refuerzo se impregne completamente con (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') el poli(sulfuro de arileno). Sin embargo, esto es difícil de lograr desde el punto de vista práctico; por tanto, el material compuesto compuesto de (A) el haz de fibras de refuerzo y (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') el poli(sulfuro de arileno) contiene huecos de algún modo. Particularmente, cuando el contenido de (A) el haz de fibras de refuerzo es grande, la cantidad de huecos también
10 se vuelve grande; sin embargo, incluso cuando el material compuesto contenga huecos de algún modo, pueden obtenerse los efectos de la presente invención para facilitar la impregnación y dispersión de fibra. La relación de huecos está en el intervalo de preferentemente el 0 al 40 %, más preferentemente el 20 % o menos. Cuando la relación de huecos está en el intervalo preferido anteriormente descrito, se obtienen excelentes efectos de facilitar la impregnación y dispersión de fibra. La relación de huecos se determina midiendo la parte relevante del material
15 compuesto según el método de prueba prescrito en ASTM D2734 (1997).

El material de moldeo según la presente invención se corta preferentemente a una longitud de 1 a 50 mm para ser usado. Ajustando la longitud en el intervalo anteriormente descrito, pueden mejorarse suficientemente la fluidez y la propiedad de manipulación del material de moldeo en el momento del moldeo. Una realización particularmente
20 preferida del material de moldeo que se corta a una longitud apropiada tal es una pella de fibra larga usada para moldeo por inyección.

Además, dependiendo del método de moldeo, el material de moldeo según la presente invención también puede usarse como tal en una forma continua y larga. Por ejemplo, como material preimpregnado de hilo termoplástico, el
25 material de moldeo puede envolverse alrededor de un mandril con calentamiento para obtener un artículo moldeado en forma de rodillo. Ejemplos de tal artículo moldeado incluyen un tanque de gas natural licuado. Además, también es posible preparar un material preimpregnado termoplástico poniendo en paralelo y fundiendo térmicamente una pluralidad de los materiales de moldeo de la presente invención. Un material preimpregnado tal puede aplicarse en aquellos campos en los que se requieren resistencia al calor, alta resistencia, módulo elástico y resistencia al
30 impacto, tales como los campos de miembros automovilísticos y miembros de aviones.

<Método de producción de material de moldeo usando (B') poli(sulfuro de arileno)>

En la presente invención, desde el punto de vista de producir fácilmente la configuración anteriormente descrita, se
35 prefiere que un material de moldeo que comprende (B') un poli(sulfuro de arileno) se produzca por las siguientes etapas. Es decir, el método de producción del material de moldeo comprende las etapas de: [1] preparar una mezcla compuesta de (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) y (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) un compuesto de hierro de valencia baja; [2] preparar un material compuesto por impregnación de (A) un haz de fibras de refuerzo continuas con la mezcla así obtenida; y [3] adherir el material compuesto así obtenido y (C)
40 una resina termoplástica, en cuyo método (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se convierte, después de la etapa [2], en (B') un poli(sulfuro de arileno) polimerizando (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) bajo calor en presencia de (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja.

<Etapas [1]>

45 El aparato usado en la etapa [1] para preparar la mezcla no está particularmente limitado, en tanto que comprenda un mecanismo para mezclar (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) y (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) compuesto de hierro de valencia baja cargados; sin embargo, desde el punto de vista de mezclar uniformemente el componente (B) y el componente (D) o (E), se prefiere que el aparato comprenda una
50 fuente de calor para fundir térmicamente los componentes. Además, con el fin de transferir rápidamente la mezcla fundida resultante a la etapa [2], es más preferido que el aparato también comprenda un mecanismo de transferencia de líquido. Ejemplos del sistema de conducción para la transferencia de líquido incluyen sistemas tipo propio peso, tipo presión del aire, tipo husillo y tipo bomba.

55 Además, se prefiere realizar el calentamiento en una atmósfera no oxidante y también se prefiere realizar el calentamiento a presión reducida. Por esto, tiende a inhibirse la aparición de reacciones secundarias no deseables, tales como reacciones de reticulación y reacciones de descomposición de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) y (B') el poli(sulfuro de arileno), generadas por el calentamiento, además de tales reacciones entre (B') el poli(sulfuro de arileno) y (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno). La expresión "una atmósfera no oxidante"
60 usada en el presente documento se refiere a una atmósfera que tiene una concentración de oxígeno no superior al 5 % en volumen, preferentemente no superior al 2 % en volumen en la fase gaseosa con la que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se pone en contacto, y más preferentemente una atmósfera que no contiene sustancialmente oxígeno, es decir, una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón. De entre ellas, particularmente desde los puntos de vista de la eficiencia económica y la facilidad de manipulación, se prefiere una
65 atmósfera de nitrógeno. Además, la expresión "a presión reducida" significa que la presión dentro del sistema en el que la reacción se lleva a cabo es inferior a la presión atmosférica. El límite superior de la presión es

preferentemente no superior a 50 kPa, más preferentemente no superior a 20 kPa, todavía más preferentemente no superior a 10 kPa. El límite inferior de la presión es, por ejemplo, no inferior a 0,1 kPa, preferentemente no inferior a 0,2 kPa. Cuando el calentamiento se realiza a presión reducida no inferior al límite inferior preferido anteriormente descrito, no es probable que el compuesto cíclico de bajo peso molecular representado por la fórmula anteriormente descrita (a), que está contenido en el poli(sulfuro de arileno) cíclico, se vaporice, mientras que cuando el calentamiento se realiza a una presión no superior al límite superior preferido anteriormente descrito, no es probable que se produzcan reacciones secundarias tales como la reacción de reticulación.

En la etapa [1], se prefiere que la temperatura y el tiempo de amasado del fundido se establezcan de forma que la reacción de polimerización térmica de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se inhiba en la medida de lo posible. El amasado del fundido se realiza a una temperatura de 180 a 270 °C, preferentemente 190 a 260 °C, más preferentemente 200 °C a 250 °C. Cuando el calentamiento se realiza a la temperatura preferida anteriormente descrita, mientras que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se funde fácilmente en un corto tiempo, la polimerización del mismo no progresa rápidamente. Además, no es probable que se produzca un aumento en la viscosidad producido por la generación de (B') poli(sulfuro de arileno) y la propiedad de impregnación en la etapa [2] posterior también es buena.

En la etapa [1], el tiempo de amasado del fundido no está particularmente limitado; sin embargo, con el fin de prevenir que la polimerización de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) progrese y así evitar un aumento en la viscosidad, una vez se completa la mezcla de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) y (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja, se prefiere pasar rápidamente a la posterior etapa [2]. Por consiguiente, el tiempo de calentamiento está en el intervalo de 0,01 a 300 minutos, preferentemente 1 a 120 minutos, más preferentemente 5 a 60 minutos. Cuando el calentamiento se realiza durante el tiempo preferido anteriormente descrito, mientras que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) y (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja se mezclan suficientemente, no es probable que se produzca un aumento en la viscosidad producido por la generación de (B') poli(sulfuro de arileno) y la propiedad de impregnación en la etapa [2] posterior también es buena.

<Etapa [2]>

El aparato usado en la etapa [2] no está particularmente limitado, en tanto que comprenda un mecanismo para impregnar (A) el haz de fibras de refuerzo continuas con la mezcla obtenida en la etapa [1]. Ejemplos de tales aparatos incluyen uno en el que (A) el haz de fibras de refuerzo continuas se deja pasar a través de una boquilla de moldeo, tal como una boquilla en T o una boquilla de ranura, simultáneamente se alimenta con la mezcla fundida a la boquilla de moldeo; uno en el que la mezcla fundida se alimenta a un baño fundido con la ayuda de una bomba de engranajes y (A) el haz de fibras de refuerzo continuas se dejan pasar a través del baño fundido mientras que se estiran; uno en el que la mezcla fundida se alimenta a una recubridora con rodillo de recubrimiento inferior con la ayuda de una bomba de pistón, desde cuya recubridora con rodillo de recubrimiento inferior la mezcla fundida se aplica sobre (A) el haz de fibras de refuerzo continuas; y una en la que la mezcla fundida se alimenta sobre un rodillo giratorio calentado y (A) el haz de fibras de refuerzo continuas se deja entonces pasar sobre la superficie del rodillo. Con el fin de mejorar la propiedad de impregnación, estos aparatos pueden usarse en combinación. Alternativamente, el material compuesto resultante puede pasarse a través del mismo aparato una pluralidad de veces en un modo de bucle.

En la etapa [2], la mezcla amasada del fundido se impregna a una temperatura de 180 a 320 °C, preferentemente 190 a 300 °C, más preferentemente 200 °C a 260 °C. Cuando el calentamiento se realiza a la temperatura preferida anteriormente descrita, no es probable que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) produzca un aumento de la viscosidad por coagulación o solidificación, de manera que se obtiene excelente propiedad de impregnación. Además, no es probable que se produzcan reacciones secundarias no deseables, tales como reacciones de reticulación y reacciones de descomposición de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) y (B') el poli(sulfuro de arileno) generadas por el calentamiento, además de tales reacciones entre (B') el poli(sulfuro de arileno) y (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno).

En la etapa [2], la mezcla amasada del fundido se impregna durante un periodo de 0,01 a 1.000 minutos, preferentemente 0,02 a 120 minutos, más preferentemente 0,05 a 60 minutos, todavía más preferentemente 0,1 a 10 minutos. Cuando el tiempo de impregnación está en el intervalo preferido anteriormente descrito, la mezcla amasada del fundido se impregna suficientemente en (A) el haz de fibras de refuerzo y también se obtiene buena productividad del material de moldeo.

<Etapa [3]>

El aparato usado en la etapa [3] no está particularmente limitado, en tanto que comprenda un mecanismo para adherir (C) una resina termoplástica al material compuesto obtenido en la etapa [2]. Ejemplos de tales aparatos incluyen uno en el que el material compuesto se deja pasar a través de una boquilla de moldeo, tal como una boquilla en T o una boquilla de ranura, simultáneamente se alimenta con (C) la resina termoplástica fundida a la boquilla de moldeo; uno en el que la (C) resina termoplástica fundida se alimenta a un baño fundido con la ayuda de

una bomba de engranajes y el material compuesto se pasa entonces a través del baño fundido; uno en el que (C) la resina termoplástica fundida se alimenta a una recubridora con rodillo de recubrimiento inferior con la ayuda de una bomba de pistón, desde cuya recubridora con rodillo de recubrimiento inferior la (C) resina termoplástica fundida se aplica sobre el material compuesto; y uno en el que (C) la resina termoplástica fundida se alimenta sobre un rodillo giratorio calentado y el material compuesto se deja entonces pasar sobre la superficie del rodillo.

En la etapa [3], la temperatura a la que el material compuesto y (C) la resina termoplástica se adhieren no puede generalizarse, debido a que varía dependiendo de las propiedades de (C) la resina termoplástica que va a usarse, tal como la estructura molecular, peso molecular y composición; sin embargo, el límite inferior de la temperatura puede ser, por ejemplo, el punto de fusión de (C) la resina termoplástica usada. El límite superior de la temperatura puede ser superior al punto de fusión anteriormente descrito por, por ejemplo, 80 °C, preferentemente 50 °C, más preferentemente 30 °C, todavía más preferentemente 20 °C. En tal intervalo de temperatura, (C) la resina termoplástica puede adherirse fácilmente al material compuesto y pueden inhibirse fenómenos que son no deseables en el proceso de producción, tales como descomposición térmica de (C) la resina termoplástica. Aquí, el punto de fusión puede determinarse usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC) o similares.

En la etapa [3], el tiempo para que el material compuesto se deje pasar a través del aparato usado para adherir el material compuesto y (C) la resina termoplástica no está particularmente limitado; sin embargo, es, por ejemplo, 0,0001 a 120 minutos, preferentemente 0,0002 a 60 minutos, más preferentemente 0,002 a 30 minutos. Cuando el tiempo está en el intervalo preferido anteriormente descrito, el material compuesto y (C) la resina termoplástica se adhieren fácilmente y también se obtiene buena productividad del material de moldeo.

En el método de producción de un material de moldeo según la presente invención, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) puede convertirse en (B') un poli(sulfuro de arileno) en cualquiera de las etapas [1] a [3]; sin embargo, con el fin de impregnar eficazmente (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (A) el haz de fibras de refuerzo, se prefiere que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se polimerice selectivamente en la etapa [2] o después. Con el fin de cumplir este requisito, las condiciones anteriormente descritas de las etapas [1] a [3], tales como aparato, temperatura y tiempo, se adoptan adecuadamente.

Además, después de las etapas [1] a [3], también es significativo someter el material de moldeo resultante a un tratamiento térmico a 180 a 320 °C, preferentemente 190 a 300 °C, más preferentemente 200 °C a 260 °C, polimerizándose así térmicamente (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) que queda en el material de moldeo.

<Método de producción del artículo moldeado usando material de moldeo que comprende (B) prepolímero de poli(sulfuro de arileno)>

En el material de moldeo según la presente invención, cuando un artículo moldeado se produce moldeando un material de moldeo que comprende (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno), (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se convierte en (B') un poli(sulfuro de arileno) por polimerización térmica en presencia de (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) un compuesto de hierro de valencia baja.

En la presente invención, como (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) tiene excelente propiedad de impregnación y así es capaz de dar fácilmente un material compuesto con (A) un haz de fibras de refuerzo, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) tiene un efecto de mejora de la productividad del material de moldeo. Además, como (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) también tiene excelente fluidez, por ejemplo, cuando el material de moldeo según la presente invención se moldea por inyección, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), que se amasa fundido en un cilindro de una máquina de moldeo por inyección y tiene buena fluidez, difunde en (C) la resina termoplástica para ayudar en la dispersión de (A) el haz de fibras de refuerzo en (C) la resina termoplástica. Además, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se sustituye fácilmente por (C) la resina termoplástica, permitiendo así que (A) el haz de fibras de refuerzo se disperse más fácilmente. Debido a los efectos anteriormente descritos, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) asume la función de un llamado auxiliar de impregnación/auxiliar de dispersión.

Además, en la presente invención, (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja asume la función de un llamado catalizador de la polimerización para facilitar la conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') un poli(sulfuro de arileno) calentando. Cuando se produce un artículo moldeado moldeando el material de moldeo según la presente invención, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) puede convertirse en (B') un poli(sulfuro de arileno) polimerizando (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) bajo calor en presencia de (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) compuesto de hierro de valencia baja. Debido a tal efecto de (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) el compuesto de hierro de valencia baja, por ejemplo, cuando el material de moldeo según la presente invención se moldea por inyección, la polimerización de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) progresa en el cilindro y el molde durante la etapa de moldeo por inyección, de manera que pueda obtenerse un artículo moldeado que tiene excelentes características mecánicas.

En el material de moldeo según la presente invención, el material de moldeo que comprende (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) puede fundirse térmicamente para moldearse en una forma prescrita. La temperatura a la que el material de moldeo se funde varía dependiendo de los materiales de partida seleccionados; sin embargo, el intervalo preferido del mismo es, por ejemplo, 180 °C a 400 °C, más preferentemente 200 °C a 380 °C, todavía más preferentemente 230 °C a 360 °C. En el intervalo de temperatura preferido anteriormente descrito, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) y/o (C) la resina termoplástica se funde/n fácilmente, de manera que el material de moldeo obtenga excelente moldeabilidad. Además, no se produce deterioro de las propiedades físicas y la generación de huecos en el artículo moldeado resultante, que se producen por descomposición térmica de (C) la resina termoplástica.

Además, en el material de moldeo según la presente invención, el material de moldeo que comprende (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) también puede precalentarse antes de ser moldeado. La temperatura a la que el material de moldeo se precalienta varía dependiendo de los materiales seleccionados; sin embargo, es, por ejemplo, 180 °C a 400 °C, más preferentemente 200 °C a 380 °C, todavía más preferentemente 230 °C a 360 °C. Precalentando el material de moldeo en tal intervalo de temperatura se avanza la conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') un poli(sulfuro de arileno); por tanto, hay un efecto de acortamiento del tiempo de moldeo. Desde el punto de vista de la productividad, después de la etapa de precalentamiento, el material de moldeo resultante también puede cargarse directamente a una máquina de moldeo.

Además, en el material de moldeo según la presente invención, por separado de la etapa de precalentamiento anteriormente descrita, el material de moldeo que comprende (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) también puede someterse a un pretratamiento a un grado tal que no afecte adversamente los objetivos de la presente invención. Ejemplos del pretratamiento incluyen secado, desengrasado, desgasificación, corte, dimensionamiento, laminación, disposición y adhesión.

<Método de moldeo>

El material de moldeo según la presente invención puede procesarse en un artículo moldeado de una forma final mediante varios métodos de moldeo. Ejemplos del método de moldeo incluyen moldeo por compresión, moldeo estampable, moldeo por transferencia, moldeo por inyección y combinaciones de estos métodos de moldeo.

El material de moldeo según la presente invención puede moldearse en varias formas para producir un artículo moldeado de forma compleja, tal como un nervio, un buje o un engranaje, o un artículo moldeado de gran anchura tal como una placa plana, una placa cuadrada o una placa redonda. En el caso de la producción de un artículo moldeado de forma compleja, preferentemente se emplean moldeo por inyección y moldeo por transferencia y, desde el punto de vista de la productividad, el moldeo por inyección se emplea más preferentemente. Para la producción de un artículo moldeado de gran anchura, el moldeo por compresión y el moldeo por estampado se emplean preferentemente.

En los casos en los que el material de moldeo según la presente invención se moldea por inyección, se prefiere que el material de moldeo esté en forma de una pella. En el moldeo por inyección se aplican calor, presión y amasado cuando se plastifica el material de moldeo en forma de pella; por tanto, según la presente invención, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') el poli(sulfuro de arileno) ejercen un excelente efecto como auxiliar de dispersión/impregnación. En este caso puede usarse una máquina de moldeo por inyección tipo husillo en línea convencional e, incluso cuando el efecto de amasado proporcionado por un husillo sea débil debido al uso de un husillo que tiene una forma de una baja relación de compresión o una baja contra-presión en la plastificación del material, las fibras de refuerzo pueden dispersarse suficientemente en la resina de matriz, de manera que puede obtenerse un artículo moldeado en el que las fibras están bien impregnadas con la resina.

Además, el artículo moldeado obtenido moldeando el material de moldeo de la presente invención también puede someterse a un tratamiento térmico. La temperatura a la que el artículo moldeado se calienta varía dependiendo de los materiales de partida usados para la producción del material de moldeo; sin embargo, es, por ejemplo, 180 °C a 400 °C, más preferentemente 200 °C a 380 °C, todavía más preferentemente 230 °C a 360 °C. Tratando térmicamente el artículo moldeado en tal intervalo de temperatura avanza la conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') un poli(sulfuro de arileno), de manera que pueden mejorarse las características mecánicas del artículo moldeado.

Además, por separado de la etapa de calentamiento anteriormente descrita, el artículo moldeado obtenido en la presente invención también puede someterse a un post-tratamiento a un grado tal que no afecte adversamente los objetivos de la presente invención. Ejemplos del post-tratamiento incluyen recocido, pulido, corte, molienda, adhesión y recubrimiento.

<Artículo moldeado>

Ejemplos de un artículo moldeado producido a partir del material de moldeo según la presente invención incluyen componentes para automóviles tales como cubiertas de la culata, que llevan retenedores, colectores de admisión y

pedales; herramientas tales como llaves inglesas, llaves y destornilladores; y partes pequeñas tales como engranajes. Como el material de moldeo según la presente invención tiene excelente fluidez, un artículo moldeado delgado de 0,5 a 2 mm de espesor puede producirse relativamente fácilmente a partir de él. Ejemplos de aplicaciones en las se requiere que un artículo moldeado delgado tal incluyen componentes de instrumentos eléctricos y electrónicos que se representan por, por ejemplo, chasis usados en ordenadores personales y teléfonos móviles y miembros de soporte de teclados que soportan un teclado en un ordenador personal. En tales componentes de instrumentos eléctricos y electrónicos, es más preferido que se use una fibra de carbono electroconductora como fibra de refuerzo debido a que así se confiere propiedad de apantallamiento de las ondas electromagnéticas.

<Material preimpregnado>

El material preimpregnado según la presente invención es un material preimpregnado obtenido por impregnación de una fibra de refuerzo con una composición de resina que comprende (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno), que contiene un poli(sulfuro de arileno) cíclico en una cantidad de al menos el 50 % en peso y tiene un peso molecular promedio en peso de no inferior a 10.000, y (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) un compuesto de hierro de valencia baja.

Ejemplos de un método de producción de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en la presente invención incluyen los métodos [B1] y [B2] anteriormente descritos.

La composición de resina usada en la presente invención también puede contener un componente(s) distinto(s) de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno). El componente distinto de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) no está particularmente limitado, y pueden mezclarse polímeros y oligómeros de diversas resinas termoplásticas, diversas resinas termoendurecibles y diversos aditivos tales como cargas inorgánicas, agentes compatibilizantes, antioxidantes, estabilizadores del calor, absorbentes de ultravioleta, retardantes de la llama, agentes colorantes y adhesivos.

Ejemplos específicos de las resinas termoplásticas incluyen polímeros y oligómeros lineales o cíclicos de polietileno, poliamida, poliéster, poliestireno, policarbonato, poli(óxido de fenileno), poliimida, poliamida-imida, poliéter-cetona, polivinilformal, polivinilacetato, polisulfona y poliéter-sulfona.

Ejemplos específicos de las resinas termoendurecibles incluyen resinas de poliéster insaturado, resinas de ésteres vinílicos y resinas epoxi.

Además, con el fin de facilitar la laminación del material preimpregnado resultante, se prefiere añadir un agente de adhesividad a la composición de resina anteriormente descrita. Como agente de adhesividad se emplea adecuadamente un compuesto que tiene un punto de reblandecimiento de no superior a 150 °C y contiene un grupo polar en la molécula. El término "punto de reblandecimiento" usado en el presente documento se refiere a la temperatura de reblandecimiento de Vicat prescrito en JIS K7206-1999. Como un compuesto cuyo punto de reblandecimiento es no superior a 150 °C tiene un peso molecular relativamente bajo, un compuesto tal presenta buena fluidez y mejora la adhesión en el momento de la laminación del material preimpregnado. Además, también se prefiere un compuesto que tiene un grupo polar en la molécula, ya que induce la formación de un enlace débil, tal como un enlace de hidrógeno, y así mejora la adhesión en el momento de la laminación del material preimpregnado. Específicamente, por ejemplo, se emplea adecuadamente un copolímero de etileno-acrilato de etilo, un copolímero de etileno-acrilato de vinilo, un polímero terpénico, un copolímero de terpeno-fenol, un elastómero de poliuretano o un caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR).

En la presente invención pueden usarse varios compuestos de metal de transición de valencia cero como catalizador de la polimerización. Como compuesto de metal de transición de valencia cero se usa preferentemente (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero anteriormente descrito.

En la presente invención puede usarse varios compuestos de hierro de valencia baja como catalizador de la polimerización. Como compuesto de hierro de valencia baja se usa preferentemente (E) el compuesto de hierro de valencia baja anteriormente descrito.

El material preimpregnado según la presente invención se obtiene por impregnación de fibras de refuerzo con la composición de resina anteriormente descrita.

En la presente invención, la forma y alineamiento de las fibras de refuerzo pueden ser, por ejemplo, aquellos de fibras unidireccionalmente alineadas, una tela tejida (tela), un tejido de punto, una trenza, un lino o una estera. De entre ellos se usan preferentemente fibras unidireccionalmente alineadas, ya que las características de resistencia pueden diseñarse fácilmente basándose en su estructura laminada, y una tela tejida también se usa preferentemente, ya que puede formarse fácilmente para tener una superficie curva.

En la presente invención, el contenido en peso de las fibras de refuerzo en el material preimpregnado puede aumentarse característicamente por impregnación de las fibras de refuerzo con una composición de resina que contiene un poli(sulfuro de arileno) cíclico en una cantidad prescrita o más (% en peso). En la presente invención, desde el punto de vista del equilibrio entre las propiedades mecánicas y la moldeabilidad, el contenido en peso de las fibras de refuerzo en el material preimpregnado se establece al 60 al 80 % en peso. Cuando el contenido en peso es inferior al límite inferior valor, no se obtienen resistencia a la flexión y propiedades mecánicas satisfactorias, mientras que cuando el contenido en peso es superior al valor del límite superior, es difícil impregnar las fibras de refuerzo con la composición de resina.

El contenido en peso de las fibras de refuerzo puede determinarse eluyendo la resina del material preimpregnado con un disolvente orgánico o la disposición y midiendo el peso de las fibras.

El material preimpregnado de la presente invención puede producirse por un método en húmedo en el que la composición de resina se disuelve o se dispersa en un disolvente para tener una viscosidad reducida de la misma y a continuación se impregna, o un método de fusión en caliente en el que la viscosidad de la composición de resina se reduce calentando y la composición de resina resultante se impregna posteriormente.

En el método en húmedo, el material preimpregnado se obtiene sumergiendo las fibras de refuerzo en una solución o dispersión de la composición de resina; eliminando las fibras resultantes de la misma; y a continuación evaporando el disolvente usando una estufa o similares.

En el método de fusión en caliente, el material preimpregnado se obtiene por un proceso en el que la composición de resina se calienta para tener una viscosidad reducida y a continuación se deja que se impregne directamente en las fibras de refuerzo bajo calor y presión, o por un proceso en el que una película de resina preparada de antemano recubriendo la composición de resina sobre un papel de desmoldeo o similares se lamina sobre cualquiera o ambos lados de las fibras de refuerzo y a continuación se aplican calor y presión a las mismas para permitir que la resina se impregne en las fibras. En el método de fusión en caliente, como no se usa un disolvente, se requiere que la viscosidad de la resina se reduzca de algún modo en la etapa de impregnación de las fibras de refuerzo con la resina; sin embargo, sustancialmente no queda disolvente en el material preimpregnado resultante, que se prefiere.

Además, el material compuesto reforzado con fibra según la presente invención puede obtenerse, en el material preimpregnado anteriormente descrito, polimerizando la composición de resina que contiene (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno). Es decir, después de laminar uno o más materiales preimpregnados descritos anteriormente en una constitución arbitraria, la composición de resina que contiene (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se polimeriza bajo calor y presión. La temperatura de calentamiento y la presión no están particularmente limitadas, y la temperatura de calentamiento es, por ejemplo, 150 °C a 300 °C, preferentemente 180 °C a 270 °C. La presión es, por ejemplo, 0,1 MPa a 10 MPa, preferentemente 0,2 MPa a 5 MPa.

Como método de aplicación de calor y presión puede emplearse, por ejemplo, un método de moldeo por compresión en el que el material preimpregnado de una constitución arbitraria se dispone en un molde o sobre una placa de prensa y se aplica presión cerrando posteriormente el molde o la placa de prensa; un método de moldeo en autoclave en el que el material preimpregnado de una constitución arbitraria se dispone en un autoclave en el que el material preimpregnado se comprime y calienta posteriormente; un método de moldeo en bolsa en el que el material preimpregnado de una composición arbitraria se envuelve con una película de nailon o similares y entonces se reduce la presión en su interior, seguido de calentamiento del material preimpregnado envuelto en una estufa bajo presión atmosférica; un método de cinta de envoltura en el que el material preimpregnado de una composición arbitraria se envuelve con una cinta con tensión y el material preimpregnado envuelto se calienta posteriormente en una estufa; o un método de moldeo por presión interna en el que el material preimpregnado de una composición arbitraria se dispone en un molde y se aplica presión al mismo inyectando un gas o un líquido en un núcleo dispuesto en el mismo molde.

El material compuesto reforzado con fibra según la presente invención obtenido en el modo anteriormente descrito comprende (B') un poli(sulfuro de arileno) como resina de matriz y es, por tanto, excelente en términos de, por ejemplo, resistencia al calor, propiedades mecánicas, retardo de la llama y resistencia a productos químicos. Además, como la resina de matriz es un (B') poli(sulfuro de arileno) termoplástico y puede plastificarse calentando o similares, el material compuesto reforzado con fibra puede reciclarse o repararse fácilmente.

<Método de producción de material de base de moldeo reforzado con fibra>

Ahora se describirá concretamente el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención.

En el método de producción según la presente invención se produce un material de base de moldeo reforzado con fibra que comprende (B') un poli(sulfuro de arileno) como resina de matriz usando, como materiales de partida, (A') un sustrato de fibra de refuerzo continua, (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) y (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) un compuesto de hierro de valencia baja. Primero, estos componentes se

describirán cada uno.

<(A') Sustrato de fibra de refuerzo>

En (A') el sustrato de fibra de refuerzo usado en la presente invención, la fibra de refuerzo no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras de boro, fibras de alúmina, fibras minerales y fibras de carburo de silicio. También pueden usarse dos o más tipos de estas fibras en combinación. De entre ellas, desde el punto de vista de obtener un artículo moldeado que tenga un peso ligero, alta resistencia y alto módulo elástico, se usa preferentemente una fibra de carbono. Como fibra de carbono puede emplearse, por ejemplo, una fibra de carbono basada en PAN, una fibra de carbono basada en rayón, una fibra de carbono basada en lignina o una fibra de carbono basada en alquitrán, y pueden usarse dos o más de las mismas en combinación. De entre ellas, desde el punto de vista del equilibrio entre el coste y la resistencia, se prefiere una fibra de carbono basada en PAN. Además, desde el punto de vista de las características mecánicas del artículo moldeado resultante, es más preferida una fibra de carbono basada en PAN que tiene un módulo elástico a la tracción de 200 a 700 GPa.

La f y el alineamiento de (A') el sustrato de fibra de refuerzo usado en la presente invención no están particularmente limitados, en tanto que la fibra de refuerzo sea continua. Por ejemplo, (A') el sustrato de fibra de refuerzo puede ser un haz de fibras de refuerzo en el que las fibras de refuerzo continuas convergen en forma de un haz (en lo sucesivo puede denominarse simplemente "haz de fibra de refuerzo"), un sustrato en el que las fibras de refuerzo continuas están unidireccionalmente dispuestas (en lo sucesivo puede denominarse simplemente "sustrato unidireccionalmente orientado"), una tela tejida (tela), una tela no tejida, una estera, un tejido de punto, una trenza, un hilo o lino. De entre ellas se prefiere un haz de fibras de refuerzo, ya que puede extraerse continuamente a una alta velocidad, y se prefiere un sustrato unidireccionalmente orientado, ya que las características de resistencia pueden diseñarse fácilmente basándose en su estructura laminada. Además, también se prefiere una tela tejida, ya que puede formarse fácilmente para tener una superficie curva, y también se usan preferentemente una tela no tejida y una estera, ya que pueden moldearse fácilmente en la dirección del espesor. Aquí, el término "sustrato unidireccionalmente orientado" se refiere a un sustrato en el que una pluralidad de fibras de refuerzo están dispuestas paralelas entre sí. Tal sustrato unidireccionalmente orientado puede producirse, por ejemplo, por un método por el que múltiples haces de fibras de refuerzo continuas se ponen unidireccionalmente en paralelo y entonces se nivelan en forma de una hoja.

En los casos en los que (A') el sustrato de fibra de refuerzo es un haz de fibras de refuerzo, es más ventajoso un mayor número de monofilamentos de fibra de refuerzo en términos de eficiencia económica; por tanto, el número de monofilamentos es preferentemente no inferior a 10.000. Mientras tanto, un mayor número de monofilamentos de fibra de refuerzo tiende a ser más desventajoso en términos de la propiedad de impregnación de la resina de matriz; por tanto, en los casos en los que un haz de fibras de carbono se usa como haz de fibras de refuerzo, desde el punto de vista de obtener tanto eficiencia económica como propiedad de impregnación satisfactorias, el número de monofilamentos es más preferentemente 15.000 a 100.000, particularmente preferentemente 20.000 a 50.000.

Además, con el fin de unir monofilamentos en forma de un haz de fibras de refuerzo, en la presente invención, también puede usarse un agente de encolado, además del componente (B). Adhiriendo el agente de encolado al haz de fibras de refuerzo, con el fin de mejorar la propiedad de manipulación de las fibras de refuerzo durante el transporte y la procesabilidad del mismo en el proceso de producción de un material de moldeo, también pueden usarse uno o más agentes de encolado, por ejemplo, diversas resinas termoplásticas tales como resinas epoxi, resinas de uretano y resinas acrílicas, en combinación en una cantidad tal que no afecte adversamente los objetivos de la presente invención.

En los casos en los que (A') el sustrato de fibra de refuerzo sea un sustrato unidireccional, una tela tejida, una tela no tejida o una estera, el número de monofilamentos de fibra de refuerzo no está particularmente limitado.

Además, en la presente invención, con el fin de inhibir el desprendimiento de los monofilamentos, (A') el sustrato de fibra de refuerzo también puede contener un aglutinante, además del componente (B). Adhiriendo el aglutinante al sustrato de fibra de refuerzo, con el fin de mejorar la propiedad de manipulación de las fibras de refuerzo durante el transporte y la procesabilidad del mismo en el proceso de producción de un material de moldeo, puede usarse uno o más aglutinantes, por ejemplo, diversas resinas termoplásticas tales como resinas epoxi, resinas de uretano y resinas acrílicas, en combinación en una cantidad tal que no afecte adversamente los objetivos de la presente invención.

<(B) Prepolímero de poli(sulfuro de arileno)>

En la presente invención, como (B) prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se usa preferentemente un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) que contiene un poli(sulfuro de arileno) cíclico representado por la fórmula (a) anteriormente descrita en una cantidad de al menos el 50 % en peso y tiene un peso molecular promedio en peso inferior a 10.000.

En una realización más preferida, el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) contiene el poli(sulfuro de arileno) cíclico en una cantidad no inferior al 70 % en peso, más preferentemente no inferior al 80 % en peso, particularmente preferentemente no inferior al 90 % en peso. Además, el límite superior de la cantidad del poli(sulfuro de arileno) cíclico contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) no está particularmente limitada; sin embargo, desde el punto de vista de la productividad, está en el intervalo de, por ejemplo, no superior al 98 % en peso, preferentemente no superior al 95 % en peso.

Normalmente, cuanto mayor sea la relación de peso del poli(sulfuro de arileno) cíclico en el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), mayor tenderá a ser el grado de polimerización de (B') el poli(sulfuro de arileno) obtenido calentando. Es decir, en la presente invención, ajustando la relación del poli(sulfuro de arileno) cíclico contenida en (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), puede ajustarse el grado de polimerización de (B') el poli(sulfuro de arileno).

Ejemplos del método de producción de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) incluyen el método [B1] y [B2] anteriormente descrito.

En la presente invención, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) también puede contener, por ejemplo, una resina termoplástica, una resina termoendurecible, un elastómero, un componente de goma, un retardante de la llama, una carga inorgánica, un componente que mejora la electroconductividad tal como negro de carbón, un agente de nucleación de cristales, un antioxidante, un absorbente de ultravioleta, un agente de amortiguación, un agente antibacteriano, un repelente de insectos, un desodorante, un agente colorante, un pigmento, un tinte, un estabilizador del calor, un agente de desmoldeo, un adhesivo, un agente antiestático, un plastificante, un lubricante, un agente espumante, un agente antiespumante y/o un agente de acoplamiento, en una cantidad tal que no altere los efectos de la presente invención.

En la presente invención puede usarse varios compuestos de metal de transición de valencia cero como catalizador de la polimerización. Como tal compuesto de metal de transición de valencia cero se usa preferentemente (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero anteriormente descrito.

En la presente invención puede usarse varios compuestos de hierro de valencia baja como catalizador de la polimerización. Como tal compuesto de hierro de valencia baja se usa preferentemente (E) el compuesto de hierro de valencia baja anteriormente descrito.

<Método de producción de material de base de moldeo reforzado con fibra>

El método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención comprende al menos las siguientes etapas.

Etapas (I): extraer y alimentar continuamente (A') un sustrato de fibra de refuerzo continua;
 Etapas (II): formar un material compuesto del componente (A') con (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno);
 Etapas (III): calentar el material compuesto obtenido en la etapa (II) para convertir el componente (B) en (B') un poli(sulfuro de arileno); y
 Etapas (IV): enfriar el material compuesto obtenido en la etapa (III) y recoger el material compuesto así enfriado.

Además, el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención se caracteriza porque, en la etapa (III) anteriormente descrita, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se convierte en (B') el poli(sulfuro de arileno) polimerizando (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) bajo calor en presencia de (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) un compuesto de hierro de valencia baja.

Estas etapas pueden llevarse a cabo fuera de línea; sin embargo, desde los puntos de vista de la eficiencia económica y la productividad, se prefiere que las etapas (I) a (IV) se lleven a cabo en línea.

La expresión "las etapas (I) a (IV) se llevan a cabo en línea" usada en el presente documento significa que todas las etapas (I) a (IV) se llevan a cabo en línea continuamente (véanse, por ejemplo, las Fig. 12 a 14) o intermitentemente.

Ahora se describirá cada una de estas etapas.

<Etapa (I)>

La etapa (I) es una etapa de alimentar (A') un sustrato de fibra de refuerzo continua a la línea de producción. Aquí, con el fin de llevar a cabo la producción con buena eficiencia económica y productividad, es importante que (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua se alimente continuamente. El término "continuamente" usado en el presente documento significa que (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua, que es un material de partida, se alimenta sin estar completamente cortado. La velocidad de alimentación puede ser constante, o la alimentación puede detenerse y reanudarse intermitentemente. Además, con el fin de mejorar la moldeabilidad del material de base de moldeo

reforzado con fibra resultante, también puede incorporarse una etapa de cortar una parte de (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua para hacer una ranura (muesca) sobre él. El término "sustrato de fibra de refuerzo continua" se refiere a un sustrato de fibra de refuerzo en una condición tal en la que pueda ser continuamente alimentado.

Además, la etapa (I) también pretende extraer y colocar (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua en una cierta disposición. Es decir, (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua que va a alimentarse puede estar en forma de un hilo, una hoja unidireccionalmente alineada o una preforma que tiene una forma predeterminada. Específicamente, puede emplearse, por ejemplo, un método en el que un haz de fibras de refuerzo continuas se aplica a una fileta, se extrae de la misma y luego se deja que pase a través de un rodillo para ser alimentado a la línea de producción; un método en el que una pluralidad de haces de fibras de refuerzo continuas se disponen unidireccionalmente en forma de una hoja y la hoja se pasa entonces a través de una barra de rodillo y se alimenta a la línea de producción; o un método en el que (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua, que ha sido enrollado de antemano en forma de una tela tejida, una tela no tejida o una estera, se aplica a una fileta, se extrae de la misma y luego se deja que pase a través de un rodillo para ser alimentado a la línea de producción. Aquí se emplea preferentemente un método que utiliza un haz de fibras de refuerzo, ya que puede extraerse a una alta velocidad, y un método que utiliza un rodillo también se emplea preferentemente, ya que un método tal es capaz de producir de una vez una gran cantidad de material de base de moldeo reforzado con fibra.

Además, por ejemplo, también puede emplearse un método en el que un haz de fibras de refuerzo continuas se deja pasar a través de una pluralidad de barras de rodillo, que están dispuestas para asumir una forma prescrita, y entonces se alimenta a la línea de producción. Además, en los casos en los que (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua se ha procesado en una forma plana, el sustrato en una condición bobinada en zigzag o similares puede alimentarse directamente a la línea de producción. Aquí, desde el punto de vista de la gestión de la producción, es más preferido instalar una unidad de conducción sobre diversos rodillos y barras de rodillo debido a que esto permite ajustar la velocidad de alimentación y similares.

Además, desde el punto de vista de la productividad, se prefiere que la etapa (I) también comprenda un proceso de calentar (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua a 50 a 500 °C, preferentemente 80 a 400 °C, más preferentemente 100 a 300 °C. Calentando (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua puede mejorarse la fijación de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) sobre (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua en la posterior etapa (II). Además, el calentamiento también puede ablandar el agente de encolado o similares adheridos al haz de fibras de refuerzo, abriendo así el haz de fibras de refuerzo. El método de calentamiento no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen un método de calentamiento sin contacto por medio de aire caliente o un calentador de infrarrojos y un método de calentamiento de contacto por medio de un calentador de tubo o inducción electromagnética.

Además, en la etapa (I), por ejemplo, en los casos en los que (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua es un haz de fibras de refuerzo o un sustrato unidireccionalmente orientado, se prefiere que la etapa (I) incluya una operación de abertura de las fibras. El término "abertura de las fibras" usado en el presente documento se refiere a una operación de separar las fibras de un haz de fibras de refuerzo, y se espera que esta operación tenga un efecto de mejorar adicionalmente la propiedad de impregnación de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno). Por tal operación de abertura de las fibras se reduce el espesor del haz de fibras de refuerzo. Cuando el haz de fibras de refuerzo tiene una anchura de w_1 (mm) y un espesor de t_1 (μm) antes de la abertura de las fibras y una anchura de w_2 (mm) y un espesor de t_2 (μm) después de la abertura de las fibras, la relación de abertura de las fibras, $(w_2/t_2)/(w_1/t_1)$, es preferentemente 2,0 o mayor, más preferentemente 2,5 o mayor.

El método de abertura de las fibras de un haz de fibras de refuerzo no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen un método en el que el haz de fibras de refuerzo se pasa por turnos a través de rodillos cóncavos y convexos; un método en el que se usa un rodillo tipo tambor; un método en el que se aplica fluctuación de la tensión a la oscilación axial; un método en el que la tensión del haz de fibras de refuerzo fluctúa usando dos cuerpos de fricción que están en movimiento recíproco vertical; y un método en el que se sopla aire contra el haz de fibras de refuerzo.

<Etapa (II)>

La etapa (II) es una etapa de formar un material compuesto de (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua con (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno). El método de formar un material compuesto no está particularmente limitado, y ejemplos preferidos del mismo incluyen los siguientes 4 métodos [c1] a [c4] basados en la morfología de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno).

[c1]: Un método de formar un material compuesto de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), que asume al menos una forma seleccionada del grupo que consiste en forma de partícula, forma de fibra y forma de copo, con (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua en una fase gaseosa. Es decir, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) que asume al menos una forma seleccionada del grupo que consiste en forma de partícula, forma de fibra y forma de copo se dispersa en una fase gaseosa y (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua se deja pasar a través de la fase gaseosa. Ejemplos específicos de este método incluyen un método

en el que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se aplica a un lecho fluidizado o similares y (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua se deja pasar a su través; un método en el que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se aplica directamente a (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua; y un método en el que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se carga eléctricamente para adherirse electrostáticamente a (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua.

[c2]: Un método de formar un material compuesto de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), que asume al menos una forma seleccionada del grupo que consiste en forma de partícula, forma de fibra y forma de copo, con (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua en una fase líquida. Es decir, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) que asume al menos una forma seleccionada del grupo que consiste en forma de partícula, forma de fibra y forma de copo se dispersa o disuelve en una fase líquida y (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua se deja pasar a través de la fase líquida. Aquí, el término "dispersa" significa que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) mantiene un tamaño preferido en las formas respectivas descritas más adelante sin experimentar agregación secundaria para formar un agregado grueso de 1 mm o mayor. El método de dispersar o disolver (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en una fase líquida no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen un método que utiliza un aparato de agitación; un método que utiliza un aparato vibrador; un método que utiliza un generador ultrasónico; y un método que utiliza un aparato de chorro. Desde el punto de vista de mantener el estado disperso o disuelto, es más preferido que este método se emplee también en la fase líquida a través de la cual se deja pasar (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua.

La fase líquida usada aquí es, por ejemplo, agua o un disolvente orgánico. Desde los puntos de vista de la eficiencia económica y la productividad, es más preferido usar agua pura o agua industrial. Además, con el fin de ayudar en la dispersión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), también pueden usarse varios tensioactivos, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos, en combinación. La cantidad del (de los) tensioactivo(s) que van a usarse no está particularmente limitada; sin embargo, está preferentemente en el intervalo de, por ejemplo, 0,01 al 5 % en peso.

Además, en el método [c2], una forma particularmente preferida de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) es emulsión o dispersión. En este caso, desde el punto de vista de la dispersibilidad, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) tiene un tamaño de partícula promedio de preferentemente 0,01 a 100 μm , más preferentemente 0,05 a 50 μm , todavía más preferentemente 0,1 a 20 μm .

Cuando (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) está en forma de partículas, desde los puntos de vista de la procesabilidad y la propiedad de manipulación de las partículas, las partículas tienen un tamaño promedio de preferentemente 50 a 300 μm , más preferentemente 80 a 250 μm , todavía más preferentemente 100 a 200 μm . Además, cuando (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) está en forma de fibras, las fibras tienen un diámetro promedio de preferentemente 0,5 a 50 μm , más preferentemente 1 a 30 μm , todavía más preferentemente 5 a 20 μm . La longitud de fibra promedio no está particularmente limitada; sin embargo, está preferentemente en el intervalo de, por ejemplo, 1 a 10 mm. Además, cuando (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) está en forma de copos, los copos tienen el mismo espesor que el de las partículas anteriormente descritas y la longitud de los copos es preferentemente 5 a 100 veces su espesor.

El tamaño de partícula promedio puede determinarse usando un analizador de distribución del tamaño de partícula por difracción/dispersión de láser. El diámetro de fibra promedio, la longitud de fibra promedio y el espesor y longitud de los copos pueden medirse fácilmente bajo un microscopio óptico. Aquí, cuando se mide el diámetro de fibra promedio, la longitud de fibra promedio y el espesor y longitud de los copos bajo un microscopio óptico, la medición puede hacerse a 400 puntos arbitrarios a un aumento $\times 20$ a $\times 100$ y puede calcularse el promedio de los valores medidos.

En los casos en los que se usa un disolvente orgánico como fase líquida, el disolvente orgánico no está particularmente limitado, en tanto que no inhiba la polimerización de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) realizada calentando y no produzca sustancialmente reacción secundaria no deseable tal como descomposición o reticulación de (B') el poli(sulfuro de arileno) resultante. Ejemplos de tal disolvente orgánico incluyen N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, acetona, metiletilcetona, dietilcetona, éter dimetílico, éter dipropílico, tetrahidrofurano, cloroformo, cloruro de metileno, tricloroetileno, dicloruro de etileno, dicloroetano, tetracloroetano, clorobenceno, metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, etilenglicol, propilenglicol, fenol, cresol, polietilenglicol, benceno, tolueno y xileno. Alternativamente, también puede usarse un compuesto inorgánico tal como dióxido de carbono, nitrógeno o agua como disolvente en un estado líquido supercrítico. Los disolventes anteriormente descritos pueden usarse individualmente, o dos o más de los mismos pueden usarse como una mezcla.

Ejemplos específicos del método [c2] incluyen un método en el que una emulsión o dispersión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se alimenta a un tanque y (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua se deja pasar a su través; un método en el que (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua se deja pasar al tanque con la ayuda de un flujo de chorro; y un método en el que una emulsión o dispersión del poli(sulfuro de arileno) cíclico se pulveriza directamente sobre (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua.

Además, en el método [c2], desde el punto de vista de la productividad, es más preferido eliminar el agua o disolvente orgánico usado (eliminación de líquido) después de dejar que (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua pase a través del tanque anteriormente descrito. Ejemplos de método de eliminación de líquido incluyen soplado con aire, secado con aire caliente y filtración por succión. En este caso, la velocidad de eliminación del agua o disolvente orgánico del material compuesto no está particularmente limitada; sin embargo, es preferentemente del 50 al 100 %, más preferentemente del 70 al 100 %, todavía más preferentemente del 90 al 100 %. Además, desde los puntos de vista de la productividad y medioambientales, se prefiere particularmente que, después de la eliminación del líquido, la fase líquida se recupere, se recircule y se reutilice. Aquí, la velocidad de eliminación del líquido puede determinarse fácilmente a partir de la diferencia en la masa del material compuesto antes y después de la operación de eliminación del líquido.

[c3]: Un método de formar un material compuesto de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), que asume al menos una forma seleccionada del grupo que consiste en forma de película, forma de hoja y forma de tela no tejida, con (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua. El término "forma de película" usado en el presente documento significa que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) tiene un espesor promedio de 200 µm o menos, mientras que el término "forma de hoja" significa que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) tiene un espesor promedio superior a 200 µm. Además, el término "forma de tela no tejida" significa que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) está en forma de una hoja o banda de fibra en la que las fibras están unidireccionalmente o aleatoriamente orientadas y unidas entre sí por cualquiera de entrelazamiento, fusión o adhesión. Aquí, el espesor promedio puede determinarse laminando una pluralidad de hojas o películas, midiendo el espesor del laminado resultante a 10 puntos arbitrarios usando compases calibradores y luego dividiendo el espesor medido entre el número de hojas o películas laminadas.

Ejemplos específicos del método [c3] incluyen un método en el que (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua se transfiere sobre un transportador y (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en forma de una película se lamina sobre cualquiera o ambos lados de (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua usando un rodillo caliente; un método en el que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en forma de una tela no tejida se fija por perforación; y un método en el que (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua y (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en forma de una tela no tejida se entrecruzan con la ayuda de chorro de aire.

Además, en el método [c3], desde los puntos de vista de la eficiencia económica y la productividad, se prefiere que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en cualquier forma se procese en un rodillo. Cuando es difícil procesar (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en un rodillo individualmente, por ejemplo, se prefiere que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se procese en la forma respectiva, se aplique sobre un papel de desmoldeo y a continuación se procese en un rodillo.

[c4]: Un método de fundir térmicamente (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) y alimentar el resultante en contacto con (A') sustrato de fibra de refuerzo continua. En este método, el fundir térmicamente puede llevarse a cabo usando un aparato tal como una prensa extrusora, un pistón o un baño fundido, y se prefiere que el aparato tenga una función de transferir (B) prepolímero de poli(sulfuro de arileno) fundido, tal como un husillo o una bomba de engranajes.

Ejemplos específicos del método [c4] incluyen un método en el que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se alimenta a una boquilla de moldeo tal como una boquilla en T o una boquilla de ranura, mientras que se funde en una prensa extrusora y (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua se deja pasar a través de la boquilla de moldeo; un método en el que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se alimenta a un baño fundido del mismo modo con la ayuda de una bomba de engranajes y (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua se deja pasar a través del baño fundido mientras que se estira; un método en el que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) fundido se alimenta a una recubridora con rodillo de recubrimiento inferior con la ayuda de una bomba de pistón, de cuya recubridora con rodillo de recubrimiento inferior (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) fundido se aplica sobre (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua; y un método en el que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) fundido se alimenta sobre un rodillo giratorio calentado del mismo modo y (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua se deja entonces pasar sobre la superficie del rodillo.

Además, en el método [c4], se prefiere que la temperatura de fusión por calor se establezca de forma que la reacción de polimerización de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se inhiba en la medida de lo posible. El fundir térmicamente se realiza a una temperatura de 180 a 270 °C, preferentemente 190 a 260 °C, más preferentemente 200 °C a 250 °C. Cuando el calentamiento se realiza a una temperatura inferior a 180 °C, hay una tendencia no deseable a que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) no se funda o la fusión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) requiera un largo tiempo. Mientras tanto, cuando el calentamiento se realiza a una temperatura superior a 270 °C, la polimerización de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) puede progresar rápidamente, causando un aumento en la viscosidad debido a la generación de (B') poli(sulfuro de arileno).

Además, se prefiere que la etapa (II) también comprenda un proceso de calentar el material compuesto resultante, que está compuesto por (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua y (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno),

a preferentemente 100 a 300 °C, más preferentemente 150 a 270 °C, todavía más preferentemente 180 a 250 °C. Por este proceso de calentamiento, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se reblandece o funde y así puede fijarse más fuertemente sobre (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua, que es ventajoso para mejorar la productividad. Además, aplicando presión simultáneamente con o inmediatamente después de este proceso de calentamiento, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) puede ejercer un efecto de impregnación en (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua, que se prefiere particularmente. En este caso, desde el punto de vista de la productividad, la presión que va a aplicarse es preferentemente 0,1 a 5 MPa, más preferentemente 0,3 a 4 MPa, todavía más preferentemente 0,5 a 3 MPa.

Específicamente, por ejemplo, puede emplearse un método en el que una pluralidad de rodillos de presión están dispuestos dentro de una cámara calentada y el material compuesto se deja pasar a su través; un método en el que rodillos de calandria están dispuestos verticalmente y el material compuesto se deja pasar a su través; o un método en el que el material compuesto se calienta y se presiona simultáneamente usando un rodillo caliente.

<Etapa (III)>

La etapa (III) es una etapa de calentar el material compuesto obtenido en la etapa (II) anteriormente descrita, que está compuesto por (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua y (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), convirtiéndose así (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') un poli(sulfuro de arileno). Es particularmente importante que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se convierta en (B') un poli(sulfuro de arileno) polimerizando (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) bajo calor en presencia de (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) un compuesto de hierro de valencia baja.

En este caso, el calentamiento se realiza a 180 a 320 °C, preferentemente 190 a 300 °C, más preferentemente 200 °C a 260 °C. Cuando el calentamiento se realiza a una temperatura inferior a 180 °C, la polimerización no progresa suficientemente, de manera que el material de base de moldeo reforzado con fibra resultante puede contener una excesiva cantidad de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) de bajo peso molecular y así tener mala moldeabilidad, o la completitud de la polimerización puede durar un tiempo excesivamente largo, conduciendo a deterioro de la productividad. Realizando el calentamiento en presencia de (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) un compuesto de hierro de valencia baja, en el intervalo de temperatura anteriormente descrito, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) puede convertirse fácilmente en (B') un poli(sulfuro de arileno).

En la etapa (III), desde el punto de vista de obtener excelente productividad y eficiencia económica, se prefiere un tiempo más corto de reacción para completar la polimerización, ya que permite una reducción en la longitud de la etapa y un aumento en la velocidad de recogida. El tiempo de reacción es preferentemente no más largo de 60 minutos, más preferentemente no más largo de 10 minutos, todavía más preferentemente no más largo de 3 minutos. El límite inferior del tiempo de reacción no está particularmente limitado, y, puede ser, por ejemplo, no más corto de 0,05 minutos.

Además, en la etapa (III), desde el punto de vista de inhibir la aparición de reacciones secundarias no deseables durante la polimerización de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), tal como reacción de reticulación y reacción de descomposición, se prefiere que el calentamiento se realice en una atmósfera no oxidante. La expresión "una atmósfera no oxidante" usada en el presente documento se refiere a una atmósfera que tiene una concentración de oxígeno no superior al 5 % en volumen, preferentemente no superior al 2 % en volumen, y más preferentemente una atmósfera libre de oxígeno, es decir, una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón. De entre ellas, particularmente desde los puntos de vista de la eficiencia económica y la facilidad de manipulación, se prefiere una atmósfera de nitrógeno.

Además, en la etapa (III), se prefiere que el calentamiento se realice a presión reducida de 0,1 a 50 kPa. En este caso, es más preferido que la atmósfera dentro del sistema de reacción se convierta primero en una atmósfera no oxidante y luego se ajuste para tener una condición de presión reducida. La expresión "a presión reducida" usada en el presente documento significa que la presión dentro del sistema de reacción es inferior a la presión atmosférica, y el calentamiento se realiza a presión reducida de más preferentemente 0,1 a 50 kPa, todavía más preferentemente 0,1 a 10 kPa.

Además, en la etapa (III), aplicando presión simultáneamente con o inmediatamente después del calentamiento, la impregnación de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) y (B') el poli(sulfuro de arileno) resultante en (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua puede mejorarse preferentemente adicionalmente. Aquí, desde el punto de vista del equilibrio entre la propiedad de impregnación y la productividad, la presión que va a aplicarse es preferentemente 0,5 a 10 MPa, más preferentemente 1 a 8 MPa, todavía más preferentemente 2 a 6 MPa.

Específicamente, por ejemplo, puede emplearse un método en el que el material compuesto se deja pasar a través de un sistema sustituido con nitrógeno bajo presión aplicada por una prensa de doble cabezal desde tanto por encima como por debajo; un método en el que el material compuesto se deja pasar, bajo presión, a través de una pluralidad de rodillos de calandria que están dispuestos en un horno de calentamiento sustituido con nitrógeno; o un

método en el que, después de colocar el material compuesto entre moldes de compresión a alta temperatura, los moldes de compresión se cierran fuertemente para aplicar presión y, simultáneamente, la atmósfera dentro de los moldes así cerrados se sustituye por nitrógeno y se lleva a una condición de presión reducida para realizar la polimerización, después de lo cual los moldes de compresión se abren y el material compuesto resultante se saca de los mismos. Con el fin de mejorar la propiedad de impregnación, estos aparatos también pueden usarse en combinación. Además, con el fin de aumentar la longitud del sistema, la línea de producción puede asumir una forma en zigzag. Alternativamente, el material compuesto que ha pasado a través del aparato puede doblar de nuevo al mismo aparato y usarse durante una pluralidad de veces en un modo de bucle.

10 <Etapa (IV)>

La etapa (IV) es una etapa de enfriar y recoger el material compuesto producido en la etapa (III). El método de enfriamiento no está particularmente limitado, y ejemplos del método aplicable incluyen un método de enfriar por disparo de aire; un método de enfriar pulverizando agua de enfriamiento; un método en el que el material compuesto se deja pasar a través de un baño de enfriamiento; y un método en el que el material compuesto se deja pasar sobre una placa de enfriamiento.

En la etapa (IV), un material de base de moldeo reforzado con fibra se produce en línea, la velocidad de recogida afecta directamente la velocidad de procesamiento; por tanto, desde el punto de vista de la eficiencia económica y la productividad, es más preferida una velocidad de recogida. La velocidad de recogida es preferentemente 1 a 100 m/min, más preferentemente 5 a 100 m/min, todavía más preferentemente 10 a 100 m/min.

Ejemplos específicos del método de recogida incluyen un método de recoger el material de base resultante por un rodillo compresor; un método de bobinar el material de base resultante usando una bobinadora de tambor; y un método en el que el material de base resultante se sujeta por un elemento fijo y se recoge junto con el elemento fijo. Además, en el momento de recoger el material de base resultante, el material de base puede pasarse a través de un cortadora y cortarse parcialmente, o puede procesarse en una hoja de una longitud prescrita usando una cuchilla de guillotina o similares. Además, el material de base resultante puede cortarse a una longitud prescrita usando una cuchilla de hebras o similares, o puede mantenerse en forma de un rodillo.

Además, en el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención, también pueden incorporarse otra(s) etapa(s), en tanto que los efectos de la presente invención no se alteren así. Ejemplos de tal etapa incluyen etapa de irradiación con haces de electrones, etapa de tratamiento con plasma, etapa de conferir un fuerte campo magnético, etapa de laminación del material superficial, etapa de aplicación de película de protección y etapa de post-curado.

En el material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por el método de producción de la presente invención, desde el punto de vista del equilibrio entre su moldeabilidad y las características mecánicas del artículo moldeado producido a partir del mismo, la relación de (B') poli(sulfuro de arileno) es preferentemente del 10 al 90 % en masa, más preferentemente del 20 al 80 % en masa, todavía más preferentemente del 30 al 70 % en masa, tomando la cantidad del material de base de moldeo reforzado con fibra como el 100 % en masa. Cuando la relación es inferior al 10 % en masa, fácilmente puede producirse el desfibrado de las fibras de refuerzo durante la producción del material de base de moldeo reforzado con fibra. Mientras tanto, cuando la relación es superior al 90 % en masa, el efecto de refuerzo de las fibras de refuerzo puede no ser suficientemente ejercido en el artículo moldeado resultante.

La relación de (B') el poli(sulfuro de arileno) puede ajustarse fácilmente controlando la cantidad de alimentación de (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua y la de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno). Por ejemplo, la cantidad de alimentación de (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua puede ajustarse cambiando la velocidad de recogida en la etapa (IV), y la cantidad de alimentación de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) puede ajustarse usando un alimentador dosificador o similares en la etapa (II).

Además, en el método de producción de la presente invención, según el uso y fin previsto del material de base de moldeo reforzado con fibra resultante, pueden producirse materiales de base que tienen diferentes velocidades de impregnación. Ejemplos de tales materiales de base incluyen materiales preimpregnados que tienen otra propiedad de impregnación mejorada, materiales semi-impregnados semi-impregnados y tejidos que tienen una baja propiedad de impregnación. En general, un material de base que tiene propiedad de impregnación superior es más eficaz en el moldeo de tiempo corto; sin embargo, puede haber un problema en términos de la moldeabilidad en una forma que tiene una superficie curva.

Por consiguiente, en la primera realización preferida del material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por el método de producción de la presente invención, la velocidad de impregnación de (B') poli(sulfuro de arileno) es del 50 % al 100 %. Un material de base de moldeo tal es excelente en términos de producción de un artículo moldeado que tiene una forma plana más simple con buena productividad.

Además, en la segunda realización preferida del material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por el método de producción de la presente invención, la velocidad de impregnación de (B') poli(sulfuro de arileno) es del 20 % a inferior al 50 %. Un material de base de moldeo tal puede formarse para tener un cierto nivel de superficie curva y es, por tanto, excelente en términos de minimizar la reducción en la productividad durante el proceso de moldeo.

Además, en la tercera realización preferida del material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por el método de producción de la presente invención, la velocidad de impregnación de (B') poli(sulfuro de arileno) es superior al 0 % pero inferior al 20 %. Un material de base de moldeo tal es excelente en términos de producción de un artículo moldeado que tiene una forma más complejo o un artículo moldeado que no se requiere que esté completamente impregnado.

La expresión "velocidad de impregnación" usada en el presente documento se refiere a una velocidad (%) que se obtiene observando una sección transversal del material de base de moldeo reforzado con fibra objeto bajo un microscopio óptico y dividiendo el área del material de base de moldeo impregnado con poli(sulfuro de arileno) entre un total de este área y el área de huecos.

Aquí, cuando se miden estas áreas bajo un microscopio óptico, la medición puede hacerse para las 20 imágenes arbitrarias a un aumento de $\times 20$ a $\times 100$ y puede calcularse el promedio de los valores medidos.

La velocidad de impregnación puede controlarse, por ejemplo, ajustando la temperatura y la presión aplicada cuando se forma un material compuesto de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en la etapa (II), o la temperatura y la presión aplicada cuando se polimeriza (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) en la etapa (III). En general, cuanto mayores sean la temperatura y la presión aplicada anteriormente descritas, más podrá aumentarse la velocidad de impregnación. Por tanto, cuanto más se refine la morfología de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), mejor podrá mejorarse la propiedad de impregnación.

El material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido en la presente invención puede aplicarse a métodos de moldeo que tienen excelente productividad, tales como moldeo en autoclave, moldeo por compresión, moldeo por bobinado de filamentos, moldeo por estampado, moldeo por inyección y moldeo por transferencia. Por tanto, el material de base de moldeo reforzado con fibra contiene una resina termoplástica como resina de matriz; por tanto, puede moldearse en un corto tiempo. Además, también puede llevarse a cabo fácilmente el moldeo integral del material de base de moldeo reforzado con fibra, tal como moldeo sobre insertos exteriores. Además, pueden utilizarse técnicas de adhesión que tienen excelente productividad, tales como tratamiento de corrección calentando, soldadura térmica, soldadura por vibración y soldadura ultrasónica, después de la operación de moldeo. El artículo moldeado resultante refleja las propiedades de (B') el poli(sulfuro de arileno) y así presenta excelente resistencia al calor, resistencia a productos químicos, características mecánicas y retardo de la llama; por tanto, el artículo moldeado puede someterse a varias aplicaciones.

El artículo moldeado es útil en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen: componentes relacionados con los automóviles, miembros y placas externas; componentes relacionados con los aviones, miembros y placas externas tales como góndolas del tren de aterrizaje, dispositivos de punta alar, alerones, bordes, timones, carenados y nervios; instrumentos eléctricos/electrónicos tales como ordenadores personales, pantallas, teléfonos móviles y ayudas digitales personales; chasis y miembros de equipos OA; artículos deportivos y partes de los mismos, tales como diversas raquetas, palos de golf, yate, tablas, equipos de esquí y cañas de pescar; materiales industriales tales como barras, paneles, materiales de solado, juntas, bisagras y engranajes; y componentes relacionados con satélites.

El contenido descrito en las memorias descriptivas y/o dibujos de las solicitudes de patente japonesa Nº 2001-005731, 2001-005732, 2011-005733 y 2001-005734, basándose en cada una de las cuales la prioridad se reivindica, se incorpora por este documento por referencia.

Ejemplos

La presente invención se describirá ahora más concretamente a modo de ejemplos de la misma.

Los métodos de evaluación usados en la presente invención se describen a continuación.

(1) Medición del punto de fusión

Según JIS K7121 (1987), se midió una muestra a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min usando un sistema DSC (TA3000, fabricado por Mettler-Toledo International Inc.) y la temperatura pico de fusión se definió como el punto de fusión de la muestra.

(2) Longitud de fibra promedio de las fibras de refuerzo contenidas en artículo moldeado obtenido a partir del material de moldeo

Se cortó una sección de un artículo moldeado y se comprimió en caliente a 300 °C para obtener una película de 30 µm de espesor. Las fibras dispersadas en la película así obtenida se observaron bajo un microscopio óptico a un aumento de $\times 150$. Las longitudes de las fibras se midieron en el orden de 1 µm y la longitud de fibra promedio en peso (L_w) y el longitud de fibra promedio en número (L_n) se determinaron usando las siguientes ecuaciones.

$$\text{Longitud de fibra promedio en peso } (L_w) = \Sigma(L_i \times W_i/100)$$

$$\text{Longitud de fibra promedio en número } (L_n) = \Sigma(L_i)/N_{\text{total}}$$

L_i : Longitud de fibra medida ($i = 1, 2, 3, \dots, n$)

W_i : Relación de peso de fibra que tiene una longitud L_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$)

N_{total} : Número total de fibras para las que se midió la longitud.

(3) Densidad del artículo moldeado obtenido a partir del material de moldeo

La densidad de un artículo moldeado se midió según el método A (método de sustitución acuático) descrito en la sección 5 de JIS K7112 (1999). Se cortó una probeta de 1 cm $\times$ 1 cm del artículo moldeado y la probeta se cargó en un recipiente de vidrio resistente al calor. Este recipiente se secó a vacío a una temperatura de 80 °C durante 12 horas y a continuación se enfrió a temperatura ambiente en un desecador de manera que se previniera la absorción de humedad. Aquí se usó etanol como líquido de inmersión.

(4) Prueba de flexión del artículo moldeado obtenido a partir del material de moldeo y material reforzado con fibra de moldeo

Según ASTM D790 (1997), el alcance del soporte se estableció a 100 mm usando un elemento fijo curvo de 3 puntos (indentador: 10 mm, punto de soporte: 4 mm), y se midieron la resistencia a la flexión y el módulo elástico de flexión a una velocidad transversal de 2,8 mm/min. Como aparato de prueba se empleó el medidor universal "INSTRON" (marca registrada) (modelo 4201, fabricado por Instron Corp.).

(5) Prueba del impacto de Izod del artículo moldeado obtenido a partir del material de moldeo

Según ASTM D256 (1993), se realizó una prueba del impacto de Izod (con muesca del molde). La resistencia al impacto de Izod (J/m) de una probeta se midió a un espesor de 3,2 mm y un contenido de agua del 0,1 % en peso o menos.

(6) Peso molecular promedio de (B') Poli(sulfuro de arileno)

El peso molecular promedio de (B') poli(sulfuro de arileno) se determinó por cromatografía de exclusión molecular (GPC) en términos del peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n) basados en poliestireno. Además, se calculó el grado de dispersión (M_w/M_n) a partir de estos valores del peso molecular. Las condiciones de medición de GPC se muestran a continuación.

Aparato: SSC-7100 (nombre de la columna: GPC3506; fabricado por Senshu Scientific Co., Ltd.)

Eluyente: 1-cloronaftaleno

Velocidad de flujo: 1,0 ml/min

Temperatura de la columna: 210 °C

Temperatura del detector: 210 °C

Además, se determinó el peso molecular promedio en peso de (B') el poli(sulfuro de arileno) contenido en un artículo moldeado realizando mediciones de GPC por separado para el artículo moldeado y (C) una resina termoplástica, que es del mismo tipo que la usada en el artículo moldeado, y restando un pico correspondiente a (C) la resina termoplástica de un pico correspondiente al artículo moldeado en la gráfica de GPC resultante del artículo moldeado. Los resultados se evaluaron basándose en los siguientes criterios binarios, en los que una clasificación de "buena" o mejor se consideró satisfactoria.

Buena: (B') el poli(sulfuro de arileno) tuvo un peso molecular de 10.000 o mayor.

Mala: (B') el poli(sulfuro de arileno) tuvo un peso molecular inferior a 10.000.

(7) Velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno)

La velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) se determinó realizando cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC) según el método descrito a continuación.

Se enfrió una solución, que se obtuvo por un método en el que se disolvieron 10 mg de (B') poli(sulfuro de arileno) a 250 °C en aproximadamente 5 g de 1-cloronaftaleno o un método en el que se disolvieron 50 mg de un artículo moldeado a 250 °C en aproximadamente 25 g de 1-cloronaftaleno, a temperatura ambiente para formar precipitados. El componente insoluble en 1-cloronaftaleno se separó por filtración usando un filtro de membrana que tenía un tamaño de poro de 0,45 µm para recuperar un componente soluble en 1-cloronaftaleno. Se cuantificó la cantidad de poli(sulfuro de arileno) cíclico sin reaccionar realizando medición por HPLC del componente soluble así obtenido y se calculó la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno). Las condiciones de la medición por HPLC se muestran a continuación.

- 10 Aparato: serie LC-10Avp, fabricado por Shimadzu Corporation
 Columna: MIGHTYSIL RP-18 GP150-4.6 (5 µm)
 Detector: detector de matriz de fotodiodos (UV = 270 nm)

- 15 La velocidad de conversión se evaluó basándose en los 4 criterios siguientes, en los que una clasificación de "justa" o mejor se consideró satisfactoria.

Excelentes: La velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) fue del 90 % o mayor.

- 20 Buena: La velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) fue del 80 % a inferior al 90 %.
 Justa: La velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) fue del 70 % a inferior al 80 %.
 Mala: La velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) fue inferior al 70 %.

- 25 (8) Reducción en peso de (B') poli(sulfuro de arileno) producido por calentamiento

Usando un analizador termogravimétrico (TGA7, fabricado por Perkin-Elmer), se midió la velocidad de reducción de peso bajo las siguientes condiciones. Aquí, como muestra, se emplearon partículas finas de 2 mm o más pequeñas.

- 30 Atmósfera de medición: bajo flujo de gas nitrógeno (pureza: no inferior al 99,99 %)
 Peso de muestra cargada: aproximadamente 10 mg
 Condiciones de medición:

- 35 (a) La muestra se mantuvo a una temperatura programada de 50 °C durante 1 minuto
 (b) La muestra se calentó entonces desde la temperatura programada de 50 °C a 400 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

- 40 La velocidad de reducción de peso, ΔW_r , se determinó por la ecuación (i) anteriormente descrita basándose en el peso de muestra a 330 °C con respecto al peso de muestra a 100 °C en el calentamiento de (b) anteriormente descrito.

(9) Evaluación de la contaminación por el equipo por el gas de descomposición producido por el moldeo por inyección del material de moldeo

- 45 Se evaluó la contaminación por el equipo producida por el moldeo por inyección realizado a una temperatura prescrita basándose en la condición de generación de olor de la máquina de moldeo por inyección y la observación visual de la contaminación sobre la superficie del molde. El artículo moldeado objeto tuvo una forma de placa fina de 150 mm de anchura, 150 mm de longitud y 1,2 mm de espesor, y la medición se realizó para 20 muestras. La contaminación por el equipo se evaluó basándose en los 4 criterios siguientes, en los que una clasificación de "justa" o mejor se consideró satisfactoria.

- 50 Buena: No hubo generación de olor y se observó no contaminación sobre la superficie del molde.
 Justa: No hubo generación de olor; sin embargo, se observó una pequeña cantidad de contaminación sobre la superficie del molde.
 Mala: Se generó un olor y se observó una pequeña cantidad de contaminación sobre la superficie del molde.
 Peor: Se generó un olor y se observó contaminación sobre la superficie del molde.

(10) Tamaño de partícula promedio de polvo de poli(sulfuro de arileno)

- 60 Se midió el tamaño de partícula promedio usando un analizador de la distribución del tamaño de partícula por difracción láser (LMS-24, fabricado por Seishin Enterprise Co., Ltd.).

(11) Peso base del material de base de moldeo reforzado con fibra

- 65 Se cortó una hoja de 50 mm × 50 mm de un material de base de moldeo reforzado con fibra y se midió el peso del mismo, W (g). El peso base del material de base puede calcularse por la ecuación, $W \times 400$ (g/m²).

(12) Velocidad de impregnación del material de base de moldeo reforzado con fibra

La expresión "velocidad de impregnación" usada en la presente invención representa un grado al que (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua de un material de base de moldeo reforzado con fibra se impregna con una resina. En la presente invención, el material de base de moldeo reforzado con fibra producido se corta y la sección transversal del mismo se observa bajo un microscopio óptico en la dirección de la anchura durante una longitud de aproximadamente 10 mm. Para esto, puede observarse la forma de la sección transversal (redonda u ovalada), porción de resina y huecos del haz de fibras de refuerzo. Aquí, una región creada conectando las fibras que forma la capa externa de (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua constituye la parte interna de (A') el sustrato de fibra de refuerzo continua. Se determinó la velocidad de impregnación (%) dividiendo el área de la porción de resina dentro de esta región entre el total de esta área y el área de los huecos. Estas áreas se midieron analizando la porción de resina y los huecos en un modo binario con contraste usando un software de imágenes.

(13) Evaluación de la productividad del material de base de moldeo reforzado con fibra

En la producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra por un método prescrito, la productividad del material de base de moldeo reforzado con fibra se evaluó en términos de la velocidad de procesamiento, temperatura de procesamiento, velocidad de conversión de (B) prepolímero de poli(sulfuro de arileno) y similares. La productividad se evaluó basándose en los 4 criterios siguientes, en los que una clasificación de "justa" o mejor se consideró satisfactoria.

Buena: Se suministró continuamente un material de base de moldeo reforzado con fibra; la temperatura de la etapa (III) no fue superior a 320 °C; y la velocidad de conversión fue del 70 % o mayor.

Justa: Se suministró intermitentemente un material de base de moldeo reforzado con fibra; la temperatura de la etapa (III) no fue superior a 320 °C; y la velocidad de conversión fue del 70 % o mayor.

Mala: Se suministró continuamente un material de base de moldeo reforzado con fibra; la temperatura de la etapa (III) fue superior a 320 °C; y la velocidad de conversión fue del 70 % o mayor.

Peor: Se suministró intermitentemente un material de base de moldeo reforzado con fibra; la temperatura de la etapa (III) fue superior a 320 °C; y la velocidad de conversión fue inferior al 70 %.

(14) Análisis de estructura fina por absorción de rayos X (XAFS)

Se analizó la estructura fina por absorción de rayos X del compuesto de hierro bajo las siguientes condiciones.

Centro de pruebas: High Energy Accelerator Research Organization, Photon Factory

Espectrómetro: espectrómetro de cristal de Si(111)2

Espejo: espejo colector de luz

Borde de absorción: borde de absorción de K de Fe (7.113 eV)

Detectores usados: una cámara de ionización y un detector Lytle

(Ejemplo de referencia 1)

<Preparación de prepolímero de poli(sulfuro de fenileno)>

A un autoclave equipado con un agitador se cargaron 118 kg (1.000 moles) de 47,5 % de hidrosulfuro de sodio, 42,3 kg (1.014 moles) de 96 % de hidróxido sódico, 163 kg (1.646 moles) de N-metil-2-pirrolidona (en lo sucesivo puede abreviarse como "NMP"), 24,6 kg (300 moles) de acetato sódico y 150 kg de agua de intercambio iónico, y la mezcla resultante se calentó lentamente a 240 °C durante un periodo de 3 horas a presión atmosférica bajo flujo de gas nitrógeno, separándose así por destilación 211 kg de agua y 4 kg de NMP mediante una columna de fraccionamiento. A continuación, el recipiente de reacción se enfrió a 160 °C. Se observa aquí que, durante esta operación de eliminación de líquido, se liberaron 0,02 moles de sulfuro de hidrógeno del sistema por 1 mol del componente de azufre cargado.

A continuación, se añadieron 147 kg (1,004 moles) de p-diclorobenceno y 129 kg (1,300 moles) de NMP y el recipiente de reacción se cerró herméticamente bajo gas nitrógeno. El sistema de reacción se calentó a 270 °C a una velocidad de 0,6 °C/min con agitación a 240 rpm y se mantuvo a esta temperatura durante 140 minutos. A partir de aquí, el sistema de reacción se enfrió a 250 °C a una velocidad de 1,3 °C/min mientras que se inyectaban al mismo 18 kg (1.000 moles) de agua durante un periodo de 15 minutos y adicionalmente se enfrió a 220 °C a una velocidad de 0,4 °C/min. Entonces, el sistema de reacción se enfrió rápidamente a aproximadamente temperatura ambiente dando una suspensión (Sa). Esta suspensión (Sa) se diluyó con 376 kg de NMP para obtener una suspensión (Sb).

Entonces, se calentaron 14,3 kg de la suspensión así obtenida (Sb) a 80 °C y se separaron por filtración a través de un tamiz (80 de malla, tamaño de poro: 0,175 mm) en una resina de PPS en bruto y 10 kg de una suspensión (Sc). La suspensión así obtenida (Sc) se cargó a un evaporador rotatorio y la atmósfera en su interior se sustituyó con nitrógeno. Posteriormente, después de tratar la suspensión (Sc) durante 1,5 horas a presión reducida a 100 a

160 °C, la suspensión (Sc) se trató adicionalmente durante 1 hora en una secadora a vacío a 160 °C. El sólido resultante contuvo el 3 % en peso de NMP.

Después de añadir 12 kg (1,2 veces la cantidad de la suspensión (Sc)) de agua de intercambio iónico a este sólido, lo resultante se resuspendió agitando a 70 °C durante 30 minutos. La suspensión así obtenida se filtró por aspiración a través de un filtro de vidrio que tenía un tamaño de poro de 10 a 16 µm. Después de añadir 12 kg de agua de intercambio iónico a la torta blanca resultante y resuspender lo resultante agitando a 70 °C durante 30 minutos, la suspensión así obtenida se filtró por aspiración del mismo modo y se secó a vacío a 70 °C durante 5 horas para obtener 100 g de un oligómero de poli(sulfuro de fenileno). Las operaciones anteriormente descritas se repitieron hasta que se obtuvo una cantidad prescrita de prepolímero de poli(sulfuro de fenileno).

Se recuperó una fracción de 4 g del oligómero de poli(sulfuro de fenileno) así obtenido y se sometió a extracción en Soxhlet de 3 horas con 120 g de cloroformo. Se separó el cloroformo por destilación del extracto resultante para obtener un sólido, que luego se redisolvió a temperatura ambiente añadiendo al mismo 20 g de cloroformo, obteniéndose así una mezcla en suspensión. Esta mezcla en suspensión se añadió lentamente gota a gota a 250 g de metanol con agitación y el precipitado resultante se filtró por aspiración a través de un filtro de vidrio que tenía un tamaño de poro de 10 a 16 µm. La torta blanca resultante se secó a vacío a 70 °C durante 3 horas para obtener un polvo blanco.

Este polvo blanco tuvo un peso molecular promedio en peso de 900. A partir del espectro de absorción obtenido por análisis espectroscópico de infrarrojos se mostró que el polvo blanco era el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). Además, como resultado de analizar las características térmicas del polvo blanco usando un calorímetro de barrido diferencial (velocidad de calentamiento: 40 °C/min), se encontró que el polvo blanco mostraba un ancho pico endotérmico a aproximadamente 200 a 260 °C, siendo la temperatura del pico 215 °C.

Además, basándose en los resultados del análisis de los espectros de masas de los componentes resueltos por cromatografía de líquidos de alto rendimiento, además de la información del peso molecular obtenida por EM-MALDI-TOF, se encontró que este polvo blanco era una mezcla compuesta de un poli(sulfuro de fenileno) cíclico que tenía 4 a 11 unidades de repetición y un poli(sulfuro de fenileno) lineal que tenía 2 a 11 unidades de repetición, en el que la relación de peso del poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el poli(sulfuro de fenileno) lineal era 9:1.

El prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) así obtenido se pulverizó por congelación y se clasificó mecánicamente usando una malla para recuperar partículas del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) que tenían un tamaño promedio de 120 µm. Además, también se recuperaron partículas de (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero del mismo modo y estos dos tipos de partículas se mezclaron mecánicamente a una cierta relación para obtener partículas (P).

Se seleccionó un disolvente prescrito para disolver el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) y disolver o dispersar (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero y se preparó una solución que contenía el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) y (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. A continuación, el disolvente se eliminó de la solución así obtenida dando una partícula (P') compuesta del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) y (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. Esta partícula (P') se mezcló en un agua industrial que contenía 0,03 % en masa de un tensioactivo y la mezcla resultante se agitó violentamente para preparar una dispersión (L) que tenía un tamaño de partícula promedio de 8 µm y un contenido de sólidos del 10 %.

Se mezclaron el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) y (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero y a continuación se calentaron a 180 a 270 °C para obtener una mezcla fundida. Usando una recubridora de cuchilla, esta mezcla fundida se recubrió sobre un papel de desmoldeo a un espesor prescrito para preparar una película (F) que tenía un peso base de 25 g/m².

(Ejemplo de referencia 2)

<Preparación del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) 1>

A un autoclave equipado con un agitador se cargaron 16,54 kg (140 moles) de 47,5 % de hidrosulfuro de sodio, 5,92 kg (142 moles) de 96 % de hidróxido sódico, 22,88 kg (232 moles) de N-metil-2-pirrolidona (en lo sucesivo puede abreviarse como "NMP"), 3,44 kg (42 moles) de acetato sódico y 21 kg de agua de intercambio iónico, y la mezcla resultante se calentó lentamente a aproximadamente 240 °C durante un período de aproximadamente 3 horas a presión atmosférica bajo flujo de gas nitrógeno, separándose así por destilación 30 kg de agua y 550 g de NMP mediante una columna de fraccionamiento. A continuación, el recipiente de reacción se enfrió a 160 °C. Se observa aquí que, durante esta operación de eliminación de líquido, 0 se liberaron,02 moles de sulfuro de hidrógeno del sistema por 1 mol del componente de azufre cargado.

A continuación, se añadieron 20,6 kg (140,6 moles) de p-diclorobenceno y 18 kg (182 moles) de NMP y el recipiente de reacción se cerró herméticamente bajo gas nitrógeno. El sistema de reacción se calentó a 270 °C a una velocidad de 0,6 °C/min con agitación a 240 rpm y se mantuvo a esta temperatura durante 140 minutos. A partir de aquí, el

sistema de reacción se enfrió a 250 °C a una velocidad de 1,3 °C/min mientras que se inyectaban al mismo 2,52 kg (105 moles) de agua durante un periodo de 15 minutos y adicionalmente se enfrió a 220 °C a una velocidad de 0,4 °C/min. Entonces, el sistema de reacción se enfrió rápidamente a aproximadamente temperatura ambiente dando 80 kg de una suspensión (Sa). Esta suspensión (Sa) se diluyó con 52 kg de NMP para obtener una suspensión (Sb).

Entonces, se calentaron 132 kg de la suspensión así obtenida (Sb) a 80 °C y se separaron por filtración a través de un tamiz (80 de malla, tamaño de poro: 0,175 mm) en una resina de PPS en bruto y 100 kg de una suspensión (Sc). La suspensión así obtenida (Sc) se cargó a un evaporador rotatorio y la atmósfera del mismo se sustituyó con nitrógeno. Posteriormente, después de tratar la suspensión (Sc) durante 1,5 horas a presión reducida a 100 a 160 °C, la suspensión (Sc) se trató adicionalmente durante 1 hora en una secadora a vacío a 160 °C. El sólido resultante contuvo 3 % en peso de NMP.

Después de añadir 120 kg (1,2 veces la cantidad de la suspensión (Sc)) de agua de intercambio iónico a este sólido, lo resultante se resuspendió agitando a 70 °C durante 30 minutos. La suspensión así obtenida se filtró por aspiración a través de un filtro de vidrio que tenía un tamaño de poro de 10 a 16 µm. Después de añadir 120 kg de agua de intercambio iónico a la torta blanca resultante y resuspender lo resultante agitando a 70 °C durante 30 minutos, la suspensión así obtenida se filtró por aspiración del mismo modo y se secó a vacío a 70 °C durante 5 horas para obtener 1,2 kg de un oligómero de poli(sulfuro de fenileno).

El oligómero de poli(sulfuro de fenileno) así obtenido se sometió entonces a extracción en Soxhlet de 3 horas con 36 kg de cloroformo. Se separó el cloroformo por destilación del extracto resultante para obtener un sólido, que luego se redisolvió a temperatura ambiente añadiendo al mismo 6 kg de cloroformo, obteniéndose así una mezcla en suspensión. Esta mezcla en suspensión se añadió lentamente gota a gota a 75 kg de metanol con agitación y el precipitado resultante se filtró por aspiración a través de un filtro de vidrio que tenía un tamaño de poro de 10 a 16 µm. La torta blanca resultante se secó a vacío a 70 °C durante 3 horas para obtener 360 g de un polvo blanco.

Este polvo blanco tuvo un peso molecular promedio en peso de 900. A partir del espectro de absorción obtenido por análisis espectroscópico de infrarrojos, se mostró que el polvo blanco era el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). Además, como resultado de analizar las características térmicas del polvo blanco usando un calorímetro de barrido diferencial (velocidad de calentamiento: 40 °C/min), se encontró que el polvo blanco mostró un ancho pico endotérmico a aproximadamente 200 a 260 °C, siendo la temperatura del pico aproximadamente 215 °C.

Además, basándose en los resultados del análisis de los espectros de masas de los componentes resueltos por cromatografía de líquidos de alto rendimiento, además de la información del peso molecular obtenida por EM-MALDI-TOF, se encontró que este polvo blanco era una mezcla compuesta de un poli(sulfuro de fenileno) cíclico que tenía 4 a 11 unidades de repetición y un poli(sulfuro de fenileno) lineal que tenía 2 a 11 unidades de repetición, en el que la relación de peso del poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el poli(sulfuro de fenileno) lineal era aproximadamente 9:1.

(Ejemplo de referencia 3)

<Preparación del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) 2>

A un autoclave equipado con un agitador se cargaron 1,8 kg (7,5 moles) de sulfuro de sodio noahidratado, 15,6 g (0,375 moles) de 96 % de hidróxido sódico, 77,7 kg (777 moles) de NMP y 1,13 g (7,65 moles) de p-diclorobenceno, y el recipiente de reacción se cerró herméticamente bajo gas nitrógeno.

El sistema de reacción se calentó con agitación a 240 rpm desde la temperatura ambiente hasta 200 °C durante un periodo de aproximadamente 2 horas. Posteriormente, el sistema de reacción se calentó adicionalmente a 220 °C a una velocidad de 1,0 °C/min y se mantuvo a esta temperatura durante 10 horas. A partir de aquí, el sistema de reacción se enfrió a aproximadamente temperatura ambiente dando una suspensión (Sd). Esta suspensión (Sd) en una cantidad de 80 kg se diluyó con 320 kg de agua de intercambio iónico, y lo resultante se agitó a 70 °C durante 30 minutos y a continuación se filtró a través de un filtro de vidrio que tenía un tamaño promedio de poro de 10 a 16 µm. El componente sólido así recuperado se dispersó en 80 kg de agua de intercambio iónico, y la dispersión resultante se agitó a 70 °C durante 30 minutos y a continuación se filtró del mismo modo. A partir de aquí, el componente sólido se dispersó en 80 kg de solución acuosa al 0,5 % de ácido acético, y la dispersión resultante se agitó a 70 °C durante 30 minutos y a continuación se filtró del mismo modo. El componente sólido así obtenido se dispersó una vez más en 80 kg de agua de intercambio iónico, y la dispersión resultante se agitó a 70 °C durante 30 minutos y a continuación se filtró del mismo modo. La torta hidratada resultante se secó durante la noche en una secadora a vacío a 70 °C para obtener 600 g de torta seca.

Se recuperó de este modo una fracción de 600 g de la torta seca y se sometió a extracción en Soxhlet de 3 horas con 18 kg de tetrahidrofurano. El tetrahidrofurano se separó posteriormente por destilación del extracto resultante. Entonces, se añadieron 18 kg de acetona al sólido así obtenido, y lo resultante se agitó y se filtró por aspiración a través de un filtro de vidrio que tenía un tamaño de poro de 10 a 16 µm para obtener una torta blanca. Esta torta

blanca se secó a vacío a 70 °C durante 3 horas para obtener 150 g de un polvo blanco. El polvo blanco se analizó por espectroscopía infrarroja y su espectro de absorción demostró que el polvo blanco era poli(sulfuro de fenileno).

De los resultados de analizar el polvo blanco por cromatografía de líquidos de alto rendimiento se encontró que este polvo blanco era una mezcla de un poli(sulfuro de fenileno) cíclico y un poli(sulfuro de fenileno) lineal en la que la relación de peso del poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el poli(sulfuro de fenileno) lineal era aproximadamente 1:1,5. Es decir, se mostró que el polvo blanco era un prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) que contenía aproximadamente 40 % en peso de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y aproximadamente 60 % en peso de poli(sulfuro de fenileno) lineal. También se observa aquí que, como resultado de la medición por GPC, se encontró que este prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) tenía un peso molecular promedio en peso de 1.500.

(Ejemplo de referencia 4)

A un autoclave equipado con un agitador se cargaron 8,27 kg (70,0 moles) de 47,5 % de hidrosulfuro de sodio, 2,96 kg (71,0 moles) de 96 % de hidróxido sódico, 11,44 kg (116 moles) de N-metil-2-pirrolidona (NMP), 1,72 kg (21,0 moles) de acetato sódico y 10,5 kg de agua de intercambio iónico, y la mezcla resultante se calentó lentamente a aproximadamente 240 °C durante un periodo de aproximadamente 3 horas a presión atmosférica bajo flujo de gas nitrógeno, separándose así por destilación 14,8 kg de agua y 280 g de NMP mediante una columna de fraccionamiento. A continuación, el recipiente de reacción se enfrió a 160 °C. Se observa aquí que, durante esta operación de eliminación de líquido, se liberaron 0,02 moles de sulfuro de hidrógeno del sistema por 1 mol del componente de azufre cargado.

A continuación, se añadieron 10,3 kg (70,3 moles) de p-diclorobenceno y 9,00 kg (91,0 moles) de NMP y el recipiente de reacción se cerró herméticamente bajo gas nitrógeno. El sistema de reacción se calentó a 270 °C a una velocidad de 0,6 °C/min con agitación a 240 rpm y se mantuvo a esta temperatura durante 140 minutos. A partir de aquí, el sistema de reacción se enfrió a 250 °C a una velocidad de 1,3 °C/min mientras que se inyectaban al mismo 1,26 kg (70 moles) de agua durante un periodo de 15 minutos y adicionalmente se enfrió a 220 °C a una velocidad de 0,4 °C/min. Entonces, el sistema de reacción se enfrió rápidamente a aproximadamente temperatura ambiente dando una suspensión (Sa). Esta suspensión (Sa) se diluyó con 20,0 kg de NMP para obtener una suspensión (Sb).

Entonces, se calentaron 10 kg de la suspensión así obtenida (Sb) a 80 °C y se filtraron a través de un tamiz (80 de malla, tamaño de poro: 0,175 mm) para obtener una suspensión que contenía resina de PPS granular PPS como componente sobre la malla y aproximadamente 7,5 kg de una suspensión (Sc) como filtrado.

La suspensión así obtenida (Sc) en una cantidad de 1.000 g se cargó a un evaporador rotatorio y la atmósfera en su interior se sustituyó con nitrógeno. Posteriormente, después de tratar la suspensión (Sc) durante 1,5 horas a presión reducida a 100 a 150 °C, la suspensión (Sc) se trató adicionalmente durante 1 hora en una secadora a vacío a 150 °C para obtener un sólido.

Después de añadir 1.200 g (1,2 veces la cantidad de la suspensión (Sc)) de agua de intercambio iónico al sólido así obtenido, lo resultante se resuspendió agitando a 70 °C durante 30 minutos. Entonces se preparó una dispersión dispersando 3 g de RADIOLITE #800S (fabricado por Showa Chemical Industry Co., Ltd.) en 10 g de agua de intercambio iónico y esta dispersión se filtró por aspiración a través de un filtro de vidrio que tenía un tamaño de poro de 10 a 16 µm, laminándose así RADIOLITE sobre el filtro. Usando este filtro se realizó la separación sólido-líquido de la suspensión. A partir de aquí, la torta marrón resultante se suspendió de nuevo añadiendo a la misma 1.200 g de agua de intercambio iónico y agitando lo resultante a 70 °C durante 30 minutos. La suspensión así obtenida se filtró por aspiración del mismo modo y a continuación se secó a vacío a 70 °C durante 5 horas para obtener 14,0 g de una mezcla de poli(sulfuro de fenileno).

Se recuperó una fracción de 10 g de la mezcla de poli(sulfuro de fenileno) así obtenida y a continuación se puso en contacto con 240 g de un disolvente, que era cloroformo, por el método de extracción con Soxhlet durante 5 horas a una temperatura del baño de aproximadamente 80 °C para obtener un extracto. El extracto así obtenido estuvo en forma de una suspensión que contenía parcialmente un componente sólido a temperatura ambiente. Después de eliminar aproximadamente 200 g de cloroformo de la suspensión extraída mediante destilación usando un evaporador, lo resultante se añadió lentamente gota a gota a 500 g de metanol con agitación durante un periodo de aproximadamente 10 minutos. Después de completarse esta adición gota a gota, lo resultante continuó agitándose durante alrededor de otros 15 minutos. Entonces, lo resultante se filtró por aspiración a través de un filtro de vidrio que tenía un tamaño de poro de 10 a 16 µm y la torta blanca así recuperada se secó a vacío a 70 °C durante 3 horas para obtener 3,0 g de un polvo blanco. El rendimiento del polvo blanco fue del 31 % basado en la cantidad de mezcla de poli(sulfuro de fenileno).

Este polvo blanco tuvo un peso molecular promedio en peso de 900. A partir del espectro de absorción obtenido por análisis espectroscópico de infrarrojos, se confirmó que el polvo blanco era un compuesto compuesto de unidades de sulfuro de fenileno. Además, basándose en los resultados del análisis de los espectros de masas de los componentes resueltos por cromatografía de líquidos de alto rendimiento (aparato: LC-10 fabricado por Shimadzu

Corporation, columna: C18, detector: matriz de fotodiodos), además de la información del peso molecular obtenida por EM-MALDI-TOF, se encontró que el polvo blanco contenía un compuesto cíclico que tenía 4 a 12 unidades de sulfuro de p-fenileno como unidad estructural principal en una cantidad de aproximadamente el 94 % basado en la relación de peso.

El prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) así obtenido se pulverizó por congelación y se clasificó mecánicamente usando una malla para recuperar partículas del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) que tenían un tamaño promedio de 120 μm . Además, también se recuperaron del mismo modo partículas de (E) un compuesto de hierro de valencia baja y estos dos tipos de partículas se mezclaron mecánicamente a una cierta relación para obtener partículas (P").

(Ejemplo 1)

Al prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) preparado en el Ejemplo de referencia 1 se añadió tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero en una cantidad de 0,5 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). La mezcla resultante se fundió en un baño fundido a 250 °C y a continuación se alimentó a una recubridora con rodillo de recubrimiento inferior usando una bomba de engranajes. Usando la recubridora con rodillo de recubrimiento inferior, el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se aplicó sobre un rodillo calentado a 260 °C, formándose así una película de recubrimiento.

Entonces, dejando que las fibras de carbono, "TORAYCA" (marca registrada) (T700S-24K, fabricado por Toray Industries, Inc.), pasaran sobre este rodillo en contacto, se adhirió una cantidad prescrita del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) por unidad de longitud del haz de fibras de carbono resultante.

A continuación se dejó que las fibras de carbono a las que el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se adhirió pasaran a través de 10 rodillos (ϕ : 50 mm) que giraban libremente con la ayuda de rodamientos calentados a 260 °C y dispuestos alternamente por encima y por debajo de una línea recta, impregnando así minuciosamente un componente (B) en un componente (A).

A partir de aquí, un componente (C), "TORELINA" (marca registrada) A900 (resina de poli(sulfuro de fenileno) fabricada por Toray Industries, Inc.; punto de fusión = 278 °C) se fundió a 330 °C en una prensa extrusora uniaxial y se extruyó en un cabezal transversal de la hilera unido a la punta de la prensa extrusora. Simultáneamente con esto, el material compuesto obtenido anteriormente también se alimentó continuamente en el cabezal transversal de la hilera, cubriendo así el componente fundido (C) sobre el material compuesto. En este proceso, la cantidad de componente (C) se ajustó de forma que el contenido de la fibra de refuerzo llegara a ser del 20 % en peso.

La hebra obtenida en el modo anteriormente descrito se enfrió y a continuación se cortó a una longitud de 7 mm usando una cuchilla para obtener una pella columnar (pella de fibra larga), que es el material de moldeo de la presente invención. Este pella columnar tuvo una estructura de núcleo en vaina.

La pella de fibra larga así obtenida no tuvo desfibrado producido por el transporte y presentó buena propiedad de manipulación. La pella de fibra larga se secó a vacío a 150 °C durante 5 horas o más. La pella de fibra larga así secada se moldeó usando un molde que se preparó para cada probeta y se unió a una máquina de moldeo por inyección (J150EII-P, fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.). En cuanto a las condiciones de moldeo, el moldeo se llevó a cabo a una temperatura del cilindro de 320 °C, una temperatura del molde de 150 °C y un tiempo de enfriamiento de 30 segundos. Después de este proceso de moldeo, el artículo moldeado resultante se secó a vacío a 80 °C durante 12 horas y las probetas secadas del mismo, que se almacenaron en un desecador a temperatura ambiente durante 3 horas, se evaluaron posteriormente. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo 2)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), el material de moldeo de la presente invención, del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usó tris(dibencilidenacetona)dipaladio en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero y que la cantidad añadida del mismo se cambió al 1 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 1 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo 3)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), el material de moldeo de la presente invención, del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usó bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. La pella columnar así

obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 1 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

5 (Ejemplo 4)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), el material de moldeo de la presente invención, del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que, en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio usado como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero, se formó un complejo en el sistema usando acetato de paladio y trifenilfosfina en combinación en cantidades del 0,5 % en moles y 2 % en moles, respectivamente, basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 1 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

15 (Ejemplo 5)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), el material de moldeo de la presente invención, del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que, en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio usado como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero, se formó un complejo en el sistema usando cloruro de paladio y 1,2-bis(difenilfosfino)etano en combinación en cantidades del 0,5 % en moles y 1 % en moles, respectivamente, basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 1 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

25 (Ejemplo 6)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), el material de moldeo de la presente invención, del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usó tetraquis(trifenilfosfina)níquel en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero y que la cantidad añadida del mismo se cambió al 1 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 1 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

35 (Ejemplo 7)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), el material de moldeo de la presente invención, del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que, en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio usado como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero, se formó un complejo en el sistema usando cloruro de níquel y 1,2-bis(difenilfosfino)etano en combinación en cantidades del 1 % en moles y 2 % en moles, respectivamente, basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 1 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

45 (Ejemplo comparativo 1)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que no se añadió (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 1 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

55 (Ejemplo comparativo 2)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usó sulfuro de difenilo en lugar de (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero, que la cantidad añadida del mismo se cambió al 1 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) y que la temperatura del horno se estableció a 260 °C a 300 °C. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 1 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo comparativo 3)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usó cloruro de paladio en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 1 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo comparativo 4)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usó cloruro de níquel en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero, que la cantidad añadida del mismo se cambió al 1 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) y que la temperatura del horno se estableció a 260 °C a 300 °C. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 1 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
(Material de moldeo)												
Componente (A) Fibra de carbono	% en peso	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Componente (B) Prepolímero de poli(sulfuro de arileno)	% en peso	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Componente (C) Resina termoplástica	Tipo % en peso	PPS 70	PPS 70	PPS 70	PPS 70	PPS 70	PPS 70	PPS 70	PPS 70	PPS 70	PPS 70	PPS 70
Componente (D) Compuesto de metal de transición de valencia cero	Tipo % en moles ¹⁾	Pd(tpp) ₂ ²⁾ 0,5	Pd ₂ (dba) ₃ ³⁾ 1	Pd(dppe) ₂ ⁴⁾ 0,5	Pd(OAc) ₂ ⁵⁾ 0,5	PdCl ₂ 0,5	Ni(tpp) ₄ ⁶⁾ 1	NiCl ₂ 1	-	PhSSPh ⁸⁾ 1	PdCl ₂ 0,5	NiCl ₂ 1
	Tipo % en moles ¹⁾	-	-	-	tpp ⁶⁾ 2	dpp ⁷⁾ 1	-	dppe 2	-	-	-	-
(Condición de proceso)												
Temperatura de la recubridora con rodillo de recubrimiento inferior	°C	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
Temperatura del horno	°C	260	260	260	260	260	260	260	260	300	260	300
Temperatura de extrusión	°C	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330
Temperatura del moldeo por inyección	°C	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320
Temperatura de la boquilla	°C	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
(Propiedades del artículo moldeado)												
Longitud de fibra promedio en número	mm	0,45	0,50	0,50	0,55	0,55	0,50	0,55	0,55	0,55	0,50	0,45
Longitud de fibra promedio en peso	mm	0,60	0,70	0,65	0,75	0,70	0,70	0,70	0,70	0,75	0,65	0,70
Densidad	-	1,42	1,42	1,42	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
Módulo de flexión	GPa	15	16	16	15	15	15	15	15	15	15	15
Resistencia a la flexión	MPa	270	280	275	270	275	265	265	255	250	245	255
Impacto de Izod	J/m	95	95	90	85	90	85	95	75	75	70	75
Peso molecular promedio en peso del poli(sulfuro de arileno) (B')	-	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	malo	malo	malo	malo
Velocidad de conversión del prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B)	-	excelente	buena	excelente	justa	justa	justa	justa	mala	mala	mala	mala

1) % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B)

2) Tetraquis(trifenilfosfina)paladio

3) Tris(dibencilidenacetona)dipaladio

4) Bis[1,2-bis(difenilfosfina)etano]paladio

5) Acetato de paladio

6) Trifenilfosfina

7) 1,2-bis(difenilfosfina)etano

8) Tetraquis(difenilfosfina)níquel

9) Sulfuro de difenilo

De los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos que se muestran en la Tabla 1, lo siguiente está claro. Se observa que, como los artículos moldeados obtenidos de los materiales de moldeo de los Ejemplos 1 a 3 y 6 contienen (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero, estos artículos moldeados tienen, en comparación con aquellos de los Ejemplos comparativos 1 a 4, un mayor peso molecular promedio en peso de (B') el poli(sulfuro de arileno) y una mayor velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), además de características mecánicas superiores. Además, también se observa que, en los artículos moldeados obtenidos de los materiales de moldeo de los Ejemplos 4, 5 y 7, como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero se forma dentro del sistema, estos artículos moldeados tienen, en comparación con aquellos de los Ejemplos comparativos 1 a 4, un mayor peso molecular promedio en peso de (B') el poli(sulfuro de arileno) y una mayor velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), además de características mecánicas superiores.

(Ejemplo 8)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), el material de moldeo de la presente invención, del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que la composición del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) y la de (C) la resina termoplástica se cambiaron al 20 % en masa y 60 % en masa, respectivamente, con respecto a la cantidad total del material de moldeo resultante. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 1 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo 9)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), el material de moldeo de la presente invención, del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que la composición del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) y la de (C) la resina termoplástica se cambiaron al 30 % en masa y 50 % en masa, respectivamente, con respecto a la cantidad total del material de moldeo resultante. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 1 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo comparativo 5)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 8, excepto que no se añadió (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 8 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo comparativo 6)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 9, excepto que no se añadió (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 9 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

		Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
(Material de moldeo)					
Componente (A) Fibra de carbono	% en peso	20	20	20	20
Componente (B) Prepolímero de poli(sulfuro de arileno)	% en peso	20	30	20	30
Componente (C) Resina termoplástica	Tipo % en peso	PPS 60	PPS 50	PPS 60	PPS 50
Componente (D) Compuesto de metal de transición de valencia cero	Tipo % en moles ¹⁾	Pd(tpp) ₄ ²⁾ 0,5	Pd(tpp) ₄ ²⁾ 0,5	-	-
(Condición de proceso)					
Temperatura de la recubridora con rodillo de recubrimiento inferior	°C	250	250	250	250
Temperatura del horno	°C	260	260	260	260
Temperatura de extrusión	°C	330	330	330	330
Temperatura del moldeo por inyección	°C	320	320	320	320
Temperatura de la boquilla	°C	150	150	150	150
(Propiedades del artículo moldeado)					
Longitud de fibra promedio en número	mm	0,55	0,65	0,60	0,65
Longitud de fibra promedio en peso	mm	0,65	0,70	0,70	0,75
Densidad	-	1,42	1,42	1,41	1,41
Módulo de flexión	GPa	15	15	14	13
Resistencia a la flexión	MPa	265	260	200	130

Impacto de Izod	J/m	85	85	50	30
Peso molecular promedio en peso del poli(sulfuro de arileno) (B')	-	bueno	bueno	malo	malo
Velocidad de conversión del prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B)	-	excelente	excelente	mala	mala
1) % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) 2) Tetraquis(trifenilfosfina)paladio					

De los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos que se muestran en la Tabla 2, lo siguiente está claro. Se observa que, como los artículos moldeados obtenidos de los materiales de moldeo de los Ejemplos 8 y 9 contienen (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero, estos artículos moldeados tienen, en comparación con aquellos de los Ejemplos comparativos 5 y 6, un mayor peso molecular promedio en peso de (B') el poli(sulfuro de arileno) y una mayor velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), además de características mecánicas superiores. En particular, como el artículo moldeado del Ejemplo 9 tiene características mecánicas considerablemente superiores en comparación con el artículo moldeado del Ejemplo comparativo 6, se observa que una adición de (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero tiene un efecto más notorio de mejorar las características mecánicas del artículo moldeado resultante a medida que aumenta la relación de composición de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en el material de moldeo.

(Ejemplo 10)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), el material de moldeo de la presente invención, del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usó "AMILAN" (marca registrada) CM3001 (resina de nailon 66 fabricada por Toray Industries, Inc.; punto de fusión = 265 °C) en lugar de poli(sulfuro de fenileno) como (C) la resina termoplástica, que la temperatura de extrusión de (C) la resina termoplástica en la producción del material de moldeo se estableció a 280 °C y que la temperatura del moldeo por inyección del material de moldeo se cambió a 300 °C. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 1 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

(Ejemplo 11)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), el material de moldeo de la presente invención, del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usó "ULTEM" (marca registrada) 1000R (resina de PEI fabricada por GE Plastics Japan, Ltd.; temperatura de distorsión bajo carga = 200 °C, resina amorfa) en lugar de poli(sulfuro de fenileno) como (C) la resina termoplástica, que la temperatura de extrusión de (C) la resina termoplástica en la producción del material de moldeo se estableció a 360 °C y que la temperatura del moldeo por inyección del material de moldeo se cambió a 380 °C. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 1 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

[Tabla 3]

(Material de moldeo)		Ejemplo 10	Ejemplo 11
Componente (A) Fibra de carbono	% en peso	20	20
Componente (B) Prepolímero de poli(sulfuro de arileno)	% en peso	10	10
Componente (C) Resina termoplástica	Tipo % en peso	PA 70	PEI 70
Componente (D) Compuesto de metal de transición de valencia cero	Tipo % en moles ¹⁾	Pd(tpp) ₄ ²⁾ 0,5	Pd(tpp) ₄ ²⁾ 0,5
(Condición de proceso)			
Temperatura de la recubridora con rodillo de recubrimiento inferior	°C	250	250
Temperatura del horno	°C	260	260
Temperatura de extrusión	°C	280	360
Temperatura del moldeo por inyección	°C	300	380
Temperatura de la boquilla	°C	150	150
(Propiedades del artículo moldeado)			
Longitud de fibra promedio en número	mm	0,55	0,50
Longitud de fibra promedio en peso	mm	0,65	0,70

Densidad	-	1,27	1,39
Módulo de flexión	GPa	14	17
Resistencia a la flexión	MPa	250	285
Impacto de Izod	J/m	100	60
Peso molecular promedio en peso del poli(sulfuro de arileno) (B')	-	bueno	bueno
Velocidad de conversión del prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B)	-	excelente	excelente
1) % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) 2) Tetraquis(trifenilfosfina)paladio			

De los resultados de los ejemplos que se muestran en la Tabla 3, lo siguiente está claro. Se observa que los artículos moldeados obtenidos de los materiales de moldeo de los Ejemplos 10 y 11 pueden producirse fácilmente y moldearse como en el caso del Ejemplo 1. Además, también se observa que, ya que estos artículos moldeados contienen (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero, tienen un alto peso molecular promedio en peso de (B') el poli(sulfuro de arileno) y una alta velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), además de características mecánicas superiores.

(Ejemplo 12)

Al (B) prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) preparado en el Ejemplo de referencia 1 se añadió tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero en una cantidad del 0,5 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en (B) el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno), y la mezcla resultante se fundió en un baño fundido a 250 °C para obtener una mezcla fundida. Esta mezcla fundida se alimentó entonces a una recubridora con rodillo de recubrimiento inferior usando una bomba de engranajes. Usando la recubridora con rodillo de recubrimiento inferior, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se aplicó sobre un rodillo calentado a 250 °C, formándose así una película de recubrimiento.

Entonces, dejando que las fibras de carbono, "TORAYCA" (marca registrada) (T700S-24K, fabricado por Toray Industries, Inc.), pasaran sobre este rodillo en contacto, se adhirió una cantidad prescrita del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) por unidad de longitud de (A) el haz de fibras de carbono.

Las fibras de carbono a las que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se adhirió se alimentaron a un horno calentado a 260 °C. Las fibras de carbono se dejaron pasar a través de 10 rodillos (ϕ : 50 mm), que giraban libremente con la ayuda de rodamientos y dispuestos alternamente por encima y por debajo de una línea recta, además de 10 barras de rodillo (ϕ : 200 mm), que estaban dispuestas en un modo en zigzag en el horno, durante una pluralidad de veces en un modo de bucle, impregnando así minuciosamente (A) el haz de fibras de carbono con (B) el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) durante un periodo total de 10 minutos de manera que se convirtiera (B) el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) en (B') poli(sulfuro de fenileno). A partir de aquí, lo resultante se extrajo del horno, se enfrió soplando aire al mismo, y a continuación se bobinó por una bobinadora de tambor para obtener un material compuesto compuesto de (A) un haz de fibras de refuerzo continuas y (B') poli(sulfuro de arileno).

Aquí, se cortaron un total de diez hebras de 10 mm de longitud del material compuesto bobinado. Las hebras se sometieron a continuación a reflujo con 1-cloronaftaleno a 210 °C durante 6 horas usando un extractor Soxhlet de manera que se separaran las fibras de carbono de (B') el poli(sulfuro de arileno), y se midió el peso molecular de (B') poli(sulfuro de arileno) extraído. El PPS así obtenido tuvo un peso molecular promedio en peso (M_w) de 19.700 y un grado de dispersión (M_w/M_n) de 1,95. Además, se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 93 %.

A partir de aquí, un componente (C), "TORELINA" (marca registrada) A900 (resina de PPS fabricada por Toray Industries, Inc.; punto de fusión = 278 °C), se fundió a 330 °C usando una prensa extrusora uniaxial y se extruyó en un cabezal transversal de la hilera unido a la punta de la prensa extrusora. Simultáneamente con esto, el material compuesto obtenido anteriormente también se alimentó continuamente en el cabezal transversal de la hilera, cubriendo así el componente fundido (C) sobre el material compuesto. En este proceso, la cantidad de componente (C) se ajustó de forma que el contenido de la fibra de refuerzo llegara a ser del 20 % en peso.

La hebra obtenida en el modo anteriormente descrito se enfrió y a continuación se cortó a una longitud de 7 mm usando una cuchilla para obtener una pella columnar (pella de fibra larga), que es el material de moldeo de la presente invención. Esta pella columnar tuvo una estructura de núcleo en vaina.

La pella de fibra larga así obtenida no tuvo desfibrado producido por el transporte y presentó buena propiedad de manipulación. La pella de fibra larga se secó a vacío a 150 °C durante 5 horas o más. La pella de fibra larga así secada se moldeó usando un molde que se preparó para cada probeta y se unió a una máquina de moldeo por inyección (J150EII-P, fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.). En cuanto a las condiciones de moldeo, el moldeo

se llevó a cabo a una temperatura del cilindro de 320 °C, una temperatura del molde de 150 °C y un tiempo de enfriamiento de 30 segundos. Después de este proceso de moldeo, el artículo moldeado resultante se secó a vacío a 80 °C durante 12 horas y las probetas secadas del mismo, que se almacenaron en un desecador a temperatura ambiente durante 3 horas, se evaluaron posteriormente. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo 13)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), el material de moldeo de la presente invención, del mismo modo que en el Ejemplo 12, excepto que la temperatura del horno se estableció a 300 °C. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. A partir del material compuesto obtenido a partir de la misma, (B') el poli(sulfuro de arileno) se extrajo del mismo modo que en el Ejemplo 12 y se sometió a las mediciones. (B') El poli(sulfuro de arileno) así extraído tuvo un peso molecular promedio en peso (Mw) de 24.800 y un grado de dispersión (Mw/Mn) de 2,30. Además, se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 93 %.

Además, la pella de fibra larga así obtenida se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 12 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo 14)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), el material de moldeo de la presente invención, del mismo modo que en el Ejemplo 12, excepto que se usó tris(dibencilidenacetona)dipaladio en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero y que la cantidad añadida del mismo se cambió al 1 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. A partir del material compuesto obtenido a partir de la misma, (B') el poli(sulfuro de arileno) se extrajo del mismo modo que en el Ejemplo 12 y se sometió a las mediciones. (B') El poli(sulfuro de arileno) así extraído tuvo un peso molecular promedio en peso (Mw) de 49.500 y un grado de dispersión (Mw/Mn) de 1,83. Además, se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 81 %.

Además, la pella de fibra larga así obtenida se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 12 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo 15)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), el material de moldeo de la presente invención, del mismo modo que en el Ejemplo 14, excepto que la temperatura del horno se estableció a 300 °C. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. A partir del material compuesto obtenido a partir de la misma, (B') el poli(sulfuro de arileno) se extrajo del mismo modo que en el Ejemplo 12 y se sometió a las mediciones. (B') El poli(sulfuro de arileno) así extraído tuvo un peso molecular promedio en peso (Mw) de 44.100 y un grado de dispersión (Mw/Mn) de 1,89. Además, se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 87 %.

Además, la pella de fibra larga así obtenida se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 12 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo 16)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), el material de moldeo de la presente invención, del mismo modo que en el Ejemplo 12, excepto que se usó bis[1,2-bis(difenilfosfina)etano]paladio en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. A partir del material compuesto obtenido a partir de la misma, (B') el poli(sulfuro de arileno) se extrajo del mismo modo que en el Ejemplo 12 y se sometió a las mediciones. (B') El poli(sulfuro de arileno) así extraído tuvo un peso molecular promedio en peso (Mw) de 31.900 y un grado de dispersión (Mw/Mn) de 2,15. Además, se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 99 %.

Además, la pella de fibra larga así obtenida se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 12 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo comparativo 7)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 12, excepto que no se añadió (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero y que la cantidad de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) adherida al material compuesto y la cantidad de componente (C) recubierta sobre el material compuesto se cambiaron de forma que el contenido de (B') el poli(sulfuro de fenileno) se cambió del 10 % en peso al 30 % en peso y que de la resina termoplástica se cambió del 70 % en peso al 50 % en peso. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. A partir del material compuesto obtenido a partir de la misma, (B') el poli(sulfuro de arileno) se extrajo del mismo modo que en el Ejemplo 12 y se sometió a las mediciones. Se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era simplemente del 2 %.

Además, la pella de fibra larga así obtenida se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 12 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo comparativo 8)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 12, excepto que no se añadió (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. A partir del material compuesto obtenido a partir de la misma, (B') el poli(sulfuro de arileno) se extrajo del mismo modo que en el Ejemplo 12 y se sometió a las mediciones. Se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era simplemente del 2 %.

Además, la pella de fibra larga así obtenida se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 12 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo comparativo 9)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 13, excepto que no se añadió (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. A partir del material compuesto obtenido a partir de la misma, (B') el poli(sulfuro de arileno) se extrajo del mismo modo que en el Ejemplo 12 y se sometió a las mediciones. Se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 12 %.

Además, la pella de fibra larga así obtenida se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 12 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo comparativo 10)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 13, excepto que se usó sulfuro de difenilo en lugar de (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. A partir del material compuesto obtenido a partir de la misma, (B') el poli(sulfuro de arileno) se extrajo del mismo modo que en el Ejemplo 12 y se sometió a las mediciones. (B') El poli(sulfuro de arileno) así extraído tuvo un peso molecular promedio en peso (Mw) de 14.700 y un grado de dispersión (Mw/Mn) de 1,33. Además, se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 16 %.

Además, la pella de fibra larga así obtenida se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 12 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

[Tabla 4]

		Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo comp. 7	Ejemplo comp. 9	Ejemplo comp. 9	Ejemplo comp. 10
(Material de molde)										
Componente (A) Fibra de carbono	% en peso	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Componente (B) Prepolímero de poli(sulfuro de arileno)	% en peso	10	10	10	10	10	30	10	10	10
Componente (C) Resina termoplástica	Tipo % en peso	PPS 70	PPS 70	PPS 70	PPS 70	PPS 70	PPS 70	PPS 70	PPS 70	PPS 70
Componente (D) Compuesto de metal de transición de valencia cero	Tipo % en moles ¹⁾	Pd(tpp) ₄ ²⁾ 0,5	Pd(tpp) ₄ 0,5	Pd ₂ (dba) ₃ ³⁾ 1	Pd ₂ (dba) ₃ 1	Pd(dppe) ₂ ⁴⁾ 0,5	-	-	-	PhSSPh ⁵⁾ 1
(Propiedades de PAS)										
Peso molecular promedio en peso	-	19.700	24.800	49.500	44.100	31.900	-	-	-	14.700
Grado de dispersión	-	1,95	2,30	1,83	1,89	2,15	-	-	-	1,33
Velocidad de conversión	%	93	93	81	87	99	2	2	12	16
(Condición de proceso)										
Temperatura de la recubridora con rodillo de recubrimiento inferior	°C	250	250	250	250	250	250	250	250	250
Temperatura del horno	°C	260	300	260	300	260	260	260	300	300
Temperatura de extrusión	°C	330	330	330	330	330	330	330	330	330
Temperatura del molde por inyección	°C	320	320	320	320	320	320	320	320	320
Temperatura de la boquilla	°C	150	150	150	150	150	150	150	150	150
(Propiedades del artículo moldeado)										
Longitud de fibra promedio en número	mm	0,45	0,50	0,50	0,55	0,50	0,60	0,60	0,55	0,55
Longitud de fibra promedio en peso	mm	0,60	0,65	0,70	0,70	0,65	0,95	0,80	0,70	0,75
Densidad	-	1,41	1,41	1,42	1,42	1,42	1,42	1,41	1,41	1,40
Módulo de flexión	GPa	15	15	16	16	16	13	15	15	15
Resistencia a la flexión	MPa	270	275	280	280	275	130	245	255	250
Impacto de Izod	J/m	85	90	95	100	90	30	80	75	75
Evaluación de la contaminación	-	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	peor	mala	mala	mala

1) % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en PSA

2) Tetraquis(trifenilfosfina)paladio

3) Tris(dibencilidenacetona)dipaladio

4) Bis[1,2-bis(difenilfosfina)etano]paladio

5) Sulfuro de difenilo

De los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos que se muestran en la Tabla 4, lo siguiente está claro. Se observa que, como las pellas de fibra larga de los Ejemplos 12 a 16 contienen (D) el catalizador de metal de transición de valencia cero, estas pellas de fibra larga tienen, en comparación con aquellas de los Ejemplos comparativos 7 a 9, una velocidad de conversión considerablemente mayor de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') el poli(sulfuro de arileno) y propiedad de manipulación superior. Además, también se observa que las pellas de fibra larga de los Ejemplos 12 a 16 no producen contaminación del equipo cuando se moldean y los artículos moldeados resultantes tienen excelentes características mecánicas y aspecto externo. Además, como la pella de fibra larga del Ejemplo comparativo 7 contiene una gran cantidad de (B) prepolímero de poli(sulfuro de arileno) que tiene una baja velocidad de conversión, la pella tiene malas características mecánicas y produce un nivel particularmente alto de contaminación del equipo cuando se moldea. Comparando los Ejemplos 12 a 16 y el Ejemplo comparativo 10 se observa que (D) el catalizador de metal de transición de valencia cero tiene contribución superior a la conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno).

(Ejemplo 17)

A (B) el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) preparado en el Ejemplo de referencia 1 se añadió tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero en una cantidad de 1 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno), y la mezcla resultante se fundió en un baño fundido a 250 °C para obtener una mezcla fundida. Esta mezcla fundida se alimentó entonces a una recubridora con rodillo de recubrimiento inferior usando una bomba de engranajes. Usando la recubridora con rodillo de recubrimiento inferior, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se aplicó

sobre un rodillo calentado a 250 °C, formándose así una película de recubrimiento.

Entonces, dejando que las fibras de carbono, "TORAYCA" (marca registrada) (T700S-24K, fabricado por Toray Industries, Inc.), pasaran sobre este rodillo en contacto, una cantidad prescrita de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se adhirió por unidad de longitud de (A) el haz de fibras de carbono.

Las fibras de carbono a las que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se adhirió se alimentaron a un horno calentado a 300 °C. Las fibras de carbono se dejaron pasar a través de 10 rodillos (ϕ : 50 mm), que giraban libremente con la ayuda de rodamientos y dispuestos alternamente por encima y por debajo de una línea recta, además de 10 barras de rodillo (ϕ : 200 mm), que estaban dispuestas en un modo en zigzag en el horno, durante una pluralidad de veces en un modo de bucle, impregnando así minuciosamente el haz de fibras de carbono con el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) durante un periodo total de 60 minutos de manera que convirtiera el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) en (B') poli(sulfuro de fenileno). A partir de aquí, lo resultante se extrajo del horno, se enfrió soplando aire al mismo, y a continuación se bobinó por una bobinadora de tambor para obtener un material compuesto compuesto de (A) un haz de fibras de refuerzo continuas y (B') poli(sulfuro de arileno).

Aquí, se cortaron un total de diez hebras de 10 mm de longitud del material compuesto bobinado. Las hebras se sometieron a continuación a reflujo con 1-cloronaftaleno a 210 °C durante 6 horas usando un extractor Soxhlet de manera que se separaran las fibras de carbono de (B') el poli(sulfuro de arileno), y se midió el peso molecular del poli(sulfuro de arileno) extraído. El PPS así obtenido tuvo un peso molecular promedio en peso (M_w) de 17.800 y un grado de dispersión (M_w/M_n) de 2,11. Además, se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 93 %. Además, se midió que la velocidad de reducción de peso (ΔW_r) de (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 0,12 %.

A partir de aquí, un componente (C), "TORELINA" (marca registrada) A900 (resina de PPS fabricada por Toray Industries, Inc.; punto de fusión = 278 °C), se fundió a 330 °C en una prensa extrusora uniaxial y se extruyó en un cabezal transversal de la hilera unido a la punta de la prensa extrusora. Simultáneamente con esto, el material compuesto obtenido anteriormente también se alimentó continuamente en el cabezal transversal de la hilera, cubriendo así el componente fundido (C) sobre el material compuesto. En este proceso, la cantidad de componente (C) se ajustó de forma que el contenido de la fibra de refuerzo llegara a ser del 20 % en peso.

La hebra obtenida en el modo anteriormente descrito se enfrió y a continuación se cortó a una longitud de 7 mm usando una cuchilla para obtener una pella columnar (pella de fibra larga), que es el material de moldeo de la presente invención. Esta pella columnar tuvo una estructura de núcleo en vaina.

La pella de fibra larga así obtenida no tuvo desfibrado producido por el transporte y presentó buena propiedad de manipulación. La pella de fibra larga se secó a vacío a 150 °C durante 5 horas o más. La pella de fibra larga así secada se moldeó usando un molde que se preparó para cada probeta y se unió a una máquina de moldeo por inyección (J150EII-P, fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.). En cuanto a las condiciones de moldeo, el moldeo se llevó a cabo a una temperatura del cilindro de 320 °C, una temperatura del molde de 150 °C y un tiempo de enfriamiento de 30 segundos. Después de este proceso de moldeo, el artículo moldeado resultante se secó a vacío a 80 °C durante 12 horas y las probetas secadas del mismo, que se almacenaron en un desecador a temperatura ambiente durante 3 horas, se evaluaron posteriormente. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

(Ejemplo 18)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), el material de moldeo de la presente invención, del mismo modo que en el Ejemplo 17, excepto que se usó tris(dibencilidenacetona)dipaladio en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. A partir del material compuesto obtenido a partir de la misma, (B') el poli(sulfuro de arileno) se extrajo del mismo modo que en el Ejemplo 1 y se sometió a las mediciones. (B') El poli(sulfuro de arileno) así extraído tuvo un peso molecular promedio en peso (M_w) de 42.200 y un grado de dispersión (M_w/M_n) de 1,9. Además, se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 90 %. Además, se midió que la velocidad de reducción de peso (ΔW_r) de (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 0,06 %.

Además, la pella de fibra larga así obtenida se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 12 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

(Ejemplo 19)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), el material de moldeo de la presente invención, del mismo modo que en el Ejemplo 17, excepto que se usó tetraquis(trifenilfosfina)níquel en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. A partir del material compuesto obtenido a partir de la misma, (B') el poli(sulfuro de arileno) se

extraído del mismo modo que en el Ejemplo 12 y se sometió a las mediciones. (B') El poli(sulfuro de arileno) así extraído tuvo un peso molecular promedio en peso (Mw) de 43.500 y un grado de dispersión (Mw/Mn) de 1,69. Además, se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 72 %. Además, se midió que la velocidad de reducción de peso (ΔW_r) de (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 0,19 %.

Además, la pella de fibra larga así obtenida se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 12 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

(Ejemplo comparativo 11)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 17, excepto que no se añadió (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. A partir del material compuesto obtenido a partir de la misma, (B') el poli(sulfuro de arileno) se extrajo del mismo modo que en el Ejemplo 12 y se sometió a las mediciones. (B') El poli(sulfuro de arileno) así extraído tuvo un peso molecular promedio en peso (Mw) de 62.300 y un grado de dispersión (Mw/Mn) de 1,77. Además, se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 54 %.

Además, la pella de fibra larga así obtenida se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 12 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

(Ejemplo comparativo 12)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo comparativo 11, excepto que la temperatura del horno se estableció a 340 °C. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. A partir del material compuesto obtenido a partir de la misma, (B') el poli(sulfuro de arileno) se extrajo del mismo modo que en el Ejemplo 12 y se sometió a las mediciones. (B') El poli(sulfuro de arileno) así extraído tuvo un peso molecular promedio en peso (Mw) de 68.200 y un grado de dispersión (Mw/Mn) de 2,04. Además, se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 92 %.

Además, la pella de fibra larga así obtenida se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 12 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

(Ejemplo comparativo 13)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 17, excepto que se usó sulfuro de difenilo en lugar de (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. A partir del material compuesto obtenido a partir de la misma, (B') el poli(sulfuro de arileno) se extrajo del mismo modo que en el Ejemplo 12 y se sometió a las mediciones. (B') El poli(sulfuro de arileno) así extraído tuvo un peso molecular promedio en peso (Mw) de 49.900 y un grado de dispersión (Mw/Mn) de 1,77. Además, se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 63 %.

Además, la pella de fibra larga así obtenida se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 12 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

(Ejemplo comparativo 14)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 17, excepto que se usó sal de sodio de tiofenol en lugar de (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. A partir del material compuesto obtenido a partir de la misma, (B') el poli(sulfuro de arileno) se extrajo del mismo modo que en el Ejemplo 12 y se sometió a las mediciones. (B') El poli(sulfuro de arileno) así extraído tuvo un peso molecular promedio en peso (Mw) de 26.900 y un grado de dispersión (Mw/Mn) de 1,68. Además, se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 35 %.

Además, la pella de fibra larga así obtenida se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 12 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

(Ejemplo de referencia 5)

Se usó "TORELINA" (marca registrada) A900 (resina de PPS fabricada por Toray Industries, Inc.; punto de fusión = 278 °C) comercialmente disponible y se midió que la velocidad de reducción de peso, ΔW_r , era del 0,25 %.

5

[Tabla 5]

		Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo comparativo 11	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 14	Ejemplo comparativo 14	Ejemplo comparativo 15 ¹⁾
(Material de moldeo)									
Componente (A) Fibra de carbono	% en peso	20	20	20	20	20	20	20	-
Componente (B) Prepolímero de poli(sulfuro de arileno)	% en peso	10	10	10	10	10	10	10	-
Componente (C) Resina termoplástica	Tipo % en peso	PPS 80	PPS 80	PPS 80	PPS 80	PPS 80	PPS 80	PPS 80	-
Componente (D) Compuesto de metal de transición de valencia cero	Tipo % en moles ²⁾	Pd(tpp) ₄ ³⁾ 1	Pd ₂ (dba) ₃ ⁴⁾ 1	Ni(tpp) ₄ ⁵⁾ 1	-	-	PhSSPh ⁶⁾ 1	PhSNa ⁷⁾ 1	-
(Propiedades de PAS)									
Peso molecular promedio en peso	-	17.800	42.200	43.500	62.300	68.200	49.900	26.900	-
Grado de dispersión	-	2,11	1,9	1,69	1,77	2,04	1,77	1,69	-
Velocidad de conversión	%	93	90	72	54	92	63	35	-
Velocidad de reducción de peso	%	0,12	0,06	0,19	-	-	-	-	0,25
(Condición de proceso)									
Temperatura de la recubridora con rodillo de recubrimiento inferior	°C	250	250	250	250	250	250	250	-
Temperatura del horno	°C	300	300	300	300	300	300	300	-
Temperatura de extrusión	°C	330	330	330	330	330	330	330	-
Temperatura del moldeo por inyección	°C	320	320	320	320	320	320	320	-
Temperatura de la boquilla	°C	150	150	150	150	150	150	150	-
(Propiedades del artículo moldeado)									
Longitud de fibra promedio en número	mm	0,50	0,55	0,50	0,60	0,40	0,55	0,65	
Longitud de fibra promedio en peso	mm	0,65	0,70	0,75	0,80	0,60	0,70	0,90	-
Densidad	-	1,41	1,42	1,42	1,41	1,42	1,41	1,41	-
Módulo de flexión	GPa	15	16	16	15	16	16	15	-
Resistencia a la flexión	MPa	270	280	275	260	285	265	260	-
Impacto de Izod	J/m	90	100	90	80	90	75	85	-
Evaluación de la contaminación	-	buenas	buenas	buenas	justa	buenas	justa	mala	-

1) PPS obtenido por el método convencional

2) % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en PAS

3) Tetraquis(trifenilfosfina)paladio

4) Tris(dibencilidenacetona)dipaladio

5) Tetraquis(difenilfosfina)níquel

6) Sulfuro de difenilo

7) Sal de sodio de tiofenol

8) Condición térmica: Velocidad de calentamiento de 20 °C/min de 100 °C a 330 °C

De los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos que se muestran en la Tabla 5, lo siguiente está claro. En comparación con los materiales de moldeo de los Ejemplos comparativos 11, 13 y 14, los materiales de moldeo de la presente invención que se obtuvieron en los Ejemplos 17 a 19 tienen una mayor velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) en (B') el poli(sulfuro de arileno) y propiedad de manipulación superior.

10

Además, los materiales de moldeo de los Ejemplos 17 a 19 no producen contaminación del equipo cuando se moldean y los artículos moldeados resultantes tienen excelentes características mecánicas y aspecto externo. También se observa que los materiales de moldeo de la presente invención que se obtuvieron en los Ejemplos 17 y 18 pueden lograr una velocidad de conversión equivalente a la del material de moldeo del Ejemplo comparativo 12 a una menor temperatura del horno. Este efecto es atribuible a la presencia de un compuesto de metal de transición de valencia cero. Además, comparando los Ejemplos 17 a 19 y el Ejemplo de referencia 5 se observa que (B') el poli(sulfuro de arileno) usado en la presente invención puede reducir la generación de gas de descomposición.

(15) Preparación de material preimpregnado

Se fundió una composición de resina a 230 °C y se recubrió sobre un papel de desmoldeo a un espesor prescrito usando una recubridora de cuchilla a 200 °C, preparándose así una película de resina.

Entonces, se laminaron dos películas de resina sobre ambos lados de una hoja formada alineando unidireccionalmente fibras de carbono, "TORAYCA" (marca registrada) (T700S-24K, fabricadas por Toray Industries, Inc.), y el laminado resultante se comprimió a una presión de 0,2 MPa usando un rodillo calentado a 230 °C, impregnándose así las fibras con la composición de resina para preparar un material preimpregnado unidireccional que tenía un contenido de fibra de carbono mostrado en la Tabla 6.

(16) Medición del contenido en peso de fibra de material preimpregnado

El material preimpregnado así obtenido se cortó en trozos cuadrados de 10 cm y la composición de resina se disolvió con 100 ml de 1-cloronaftaleno a 230 °C durante 30 minutos. Después de secar cada trozo de material preimpregnado, se calculó su contenido en peso de fibra basándose en la relación de peso antes y después del tratamiento anteriormente descrito. El número de mediciones, n, fue 3.

(17) Evaluación de la propiedad de impregnación del material preimpregnado

El material preimpregnado preparado anteriormente (15) se cortó en trozos cuadrados de 10 cm y se pegó cinta de embalar sobre ambas caras. La parte correspondiente a donde se adhirieron las fibras de carbono sobre ambas caras de la cinta cuando se desprendió se evaluó como una parte sin impregnar, y la propiedad de impregnación del material preimpregnado se evaluó en términos de la relación de área de la parte sin impregnar basándose en tres criterios. En las tablas, las clasificaciones de buena (parte sin impregnar = inferior a 5 %), justa (parte sin impregnar = 5 % a inferior al 10 %) y mala (parte sin impregnar = 10 % o superior) se indican como "buena", "justa" y "mala", respectivamente. El número de mediciones, n, fue 3.

(18) Preparación de placa laminada de material compuesto reforzado con fibra

Con el fin de cortar probetas para la prueba de flexión prescrita en JIS K7074-1988 y la prueba de cizallamiento interlaminar prescrita en JIS K7078-1991, los materiales preimpregnados unidireccionales preparados anteriormente (15) se alinearon por la orientación de la fibra y se laminaron a un espesor de $2 \pm 0,4$ mm y $3 \pm 0,4$ mm. Entonces, usando una máquina de moldeo por compresión, los laminados resultantes se comprimieron cada uno térmicamente a una presión de 1 MPa y la temperatura mostrada en la Tabla 6 para el tiempo de moldeo mostrado en la Tabla 6, preparándose así una placa laminada.

(19) Prueba de resistencia a la flexión

A partir de la placa laminada preparada anteriormente (18), se cortaron probetas en el tamaño prescrito en JIS K7074-1988 con el lado más largo de las mismas correspondiente a la dirección axial de la fibra. Cada probeta se sometió a una prueba de flexión de tres puntos para determinar la resistencia a la flexión a 0°.

(20) Prueba de resistencia al cizallamiento interlaminar

A partir de la placa laminada preparada anteriormente (18), se cortaron probetas en el tamaño prescrito en JIS K7074-1988 con el lado más largo de las mismas correspondiente a la dirección axial de la fibra. Cada probeta se sometió a una prueba de cizallamiento interlaminar para determinar la resistencia al cizallamiento interlaminar.

(21) Velocidad de conversión de (B) prepolímero de poli(sulfuro de arileno)

Se determinó la velocidad de conversión de (B) prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) usando cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC) según el siguiente método.

Se enfrió una solución, que se obtuvo disolviendo 50 mg de la placa laminada preparada anteriormente (18) en aproximadamente 25 g de 1-cloronaftaleno a 250 °C, a temperatura ambiente para formar precipitados. El componente insoluble en 1-cloronaftaleno se filtró usando un filtro de membrana que tenía un tamaño de poro de 0,45 µm para recuperar un componente soluble en 1-cloronaftaleno. La cantidad de poli(sulfuro de arileno) cíclico sin

reaccionar se cuantificó realizando medición de HPLC del componente soluble así obtenido y se calculó la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno). Las condiciones de la medición de HPLC se muestran a continuación.

- 5 Aparato: serie LC-10Avp, fabricado por Shimadzu Corporation
 Columna: MIGHTYSIL RP-18 GP150-4.6 (5 μ m)
 Detector: detector de matriz de fotodiodos (UV = 270 nm)

(Ejemplos 20 a 23 y Ejemplos comparativos 15 a 17)

- 10 Usando una composición de resina que tiene la formulación mostrada en la Tabla 6, se prepararon un material preimpregnado y un material compuesto reforzado con fibra según los métodos anteriormente descritos, y se midieron las propiedades físicas de los mismos.
- 15 Como se muestra en la Tabla 6, los materiales preimpregnados de la presente invención obtenidos en los Ejemplos 20 a 23 presentaron excelente propiedad de impregnación. Además, se observa que los materiales compuestos reforzados con fibra que se obtuvieron de los materiales preimpregnados de la presente invención preparados en los Ejemplos 20 a 22 tienen un alta velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') el poli(sulfuro de fenileno). Además, aquellos materiales compuestos reforzados con fibra que se obtuvieron de los
- 20 materiales preimpregnados de la presente invención preparados en los Ejemplos 20 a 23 tuvieron excelente resistencia y módulo elástico y presentaron resistencia al cizallamiento interlaminar particularmente excelente. Además, este material compuesto reforzado con fibra puede moldearse tratando los materiales preimpregnados respectivos a una baja temperatura.
- 25 Por otra parte, como se muestra en la Tabla 6, se observa que, en el material preimpregnado del Ejemplo comparativo 15 en el que no se añadió (D) compuesto de metal de transición de valencia cero, el material preimpregnado del Ejemplo comparativo 16 en el que se añadió un compuesto de catalizador de radicales diferente de (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero y el material preimpregnado del Ejemplo comparativo 17 en el que se añadió un compuesto de catalizador iónico, debido a que las resinas respectivas no se polimerizaron lo
- 30 suficientemente bajo las mismas condiciones de temperatura de moldeo y tiempo de moldeo que se usaron para los materiales preimpregnados de la presente invención preparados en los Ejemplos 20 a 23, los materiales compuestos reforzados con fibra resultantes tuvieron una baja resistencia a la flexión y resistencia al cizallamiento interlaminar.

[Tabla 6]

		Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo comparativo 15	Ejemplo comparativo 16	Ejemplo comparativo 17
Componente (B)	Prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) 1 sintetizado en el Ejemplo de referencia 2 (% en peso)	100	100	100	70	100	100	100
	Prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) 2 sintetizado en el Ejemplo de referencia 3 (% en peso)	--	--	--	30	--	--	--
Componente (B): Relación en peso de PPS cíclico en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) (%)		90	90	90	75	90	90	90
Componente (B): Peso molecular promedio en peso del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno)		900	900	900	1300	900	900	900
Componente (D)	Tipo de catalizador	Pd(tpp) ₄ ⁽²⁾	Pd(dppe) ₂ ⁽³⁾	Pd ₂ (dba) ₃ ⁽⁴⁾	Ni(tpp) ₄ ⁽⁵⁾	-	PhSSPh ⁽⁶⁾	PhSNa ⁽⁷⁾
	Cantidad de catalizador ⁽¹⁾ (% en moles)	0,5	0,5	1	1	-	1	1
Propiedades del material preimpregnado								
Componente (A): Contenido en peso de fibra (% en peso)		64	64	76	64	64	64	64
Propiedad de impregnación		buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena
Condiciones de moldeo del laminado de material compuesto reforzado con fibra								
Temperatura de moldeo (°C)		260	260	300	300	300	300	300
Tiempo de moldeo (min)		10	10	10	60	60	60	60
Propiedades del laminado de material compuesto reforzado con fibra								
Velocidad de conversión en poli(sulfuro de fenileno)		93	99	87	-	54	63	35
Resistencia a la flexión a 0° (MPa)		1730	1700	2050	1520	850	1150	800
Módulo de flexión a 0° (GPa)		125	123	142	118	95	105	85

Resistencia al cizallamiento interlaminar (MPa)	83	80	75	70	45	50	41
---	----	----	----	----	----	----	----

1) % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) (B)

2) Tetraquis(trifenilfosfina)paladio

3) Bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio

4) Tris(dibencilidenacetona)dipaladio

5) Tetraquis(difenilfosfina)níquel

6) Sulfuro de difenilo

7) Sal de sodio de tiofenol

(Ejemplo 24)

5 El método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención se describirá ahora con referencia al aparato mostrado en la Fig. 12. Se observa aquí que la constitución del aparato usado en el método de producción de este Ejemplo 24 se designa "[i]".

10 Etapa (I): Se alinearon una pluralidad de fibras de carbono, "TORAYCA" (marca registrada) T700S-12K (fabricadas por Toray Industries, Inc.), en un espacio de 100 mm de anchura de forma que la distancia entre los haces de fibras de refuerzo resultante llegara a ser 1 a 5 mm, y lo resultante se alimentó a la línea de producción. Los haces de fibras de refuerzo se pusieron sobre una barra de rodillo 5 y se alinearon en forma de una hoja. Los haces de fibras de refuerzo se alimentaron entonces a un baño de impregnación 6, en el que se pasaron sobre rodillos giratorios 7. Posteriormente, los haces de fibras de refuerzo se pasaron a través de un horno de secado con aire caliente 8 y a continuación se proporcionaron a una prensa de doble correa 105, de la que se extrajeron los haces de fibras de refuerzo resultantes con una tensión que se aplicó por los rodillos compresores 106. Aquí, la velocidad de recogida se estableció a 3 m/min y, después de estabilizarse esta etapa, los haces de fibras de refuerzo se calentaron a 150 °C en un calentador de infrarrojos 107 para el precalentamiento.

20 Etapa (II): La dispersión (L) compuesta del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) y (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero, que se preparó en el Ejemplo de referencia 1, se alimentó al baño de impregnación por medio de una bomba 108 para sumergir completamente los rodillos giratorios en la dispersión, aplicándose así el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) a los haces de fibras de refuerzo. En este proceso, la longitud sumergida de los haces de fibras de refuerzo se ajustó de forma que la cantidad del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) adherida llegara a ser del 67 % en términos del contenido en peso de fibra (Wf). La temperatura del horno de secado con aire caliente se ajustó a 140 °C de manera que se eliminara al menos el 90 % del contenido de agua de los haces de fibras de refuerzo. Aquí, como (D) compuesto de metal de transición de valencia cero se seleccionó tetraquis(trifenilfosfina)paladio, y la cantidad de la misma se ajustó para ser el 0,5 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno).

30 Etapa (III): Se purgó nitrógeno mediante un puerto de entrada de gas 10 de una cámara 9 que cubría la prensa de doble correa de manera que se ajustara la concentración de oxígeno en la cámara para ser no superior al 1 % en volumen. Entonces, el material compuesto se dejó pasar a través de la prensa de doble correa de 30 m de longitud dispuesta a lo largo de la dirección de la línea de producción mientras que se comprimía térmicamente a una temperatura de 260 °C y una presión de 5 MPa, polimerizando así el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno).

35 Etapa (IV): Se solidificó poli(sulfuro de fenileno) sobre una placa de enfriamiento a 50 °C 11 y los haces de fibras de refuerzo resultantes se extrajeron por los rodillos compresores y posteriormente se cortaron por una cuchilla de guillotina 12 a intervalos de 1 m dando un material de base de moldeo reforzado con fibra en forma de hoja 14 que tenía una anchura de 100 mm. Las etapas anteriormente descritas se llevaron todas a cabo en línea de manera que produjeran continuamente el material de base de moldeo reforzado con fibra. Este material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención fue un material de base de fibra unidireccional extremadamente rígido que tenía una velocidad de impregnación del 85 % y un peso base de 75 g/m².

45 La resina de matriz se extrajo del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido y se midieron su peso molecular promedio en peso (Mw) y grado de dispersión (Mw/Mn), además de la velocidad de conversión del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno).

50 Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se cortaron una pluralidad de trozos que tenían un tamaño prescrito y se laminaron, estando sus orientaciones de fibra alineadas. Lo resultante se prensó térmicamente a 350 °C y 3 MPa durante 3 minutos usando una máquina de moldeo por compresión y a continuación se enfrió durante 5 minutos usando una máquina prensa de enfriamiento para obtener una placa laminada. De esta placa laminada se cortó una probeta y se sometió a una prueba de flexión en la dirección 0°. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 7.

55 (Ejemplo 25)

Se produjo un material de base de moldeo reforzado con fibra del mismo modo que en el Ejemplo 24, excepto que se usó tris(dibencilidenacetona)dipaladio en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal

de transición de valencia cero y que la cantidad añadida del mismo se cambió al 1 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). Este material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención fue un material de base de fibra unidireccional extremadamente rígido que tenía una velocidad de impregnación del 84 % y un peso base de 75 g/m². Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se extrajo poli(sulfuro de fenileno) del mismo modo que en el Ejemplo 24 y se sometió a las mediciones. Además, el material de base de moldeo reforzado con fibra se moldeó por compresión del mismo modo que en el Ejemplo 24 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 7.

(Ejemplo comparativo 18)

Se produjo un material de base de moldeo reforzado con fibra del mismo modo que en el Ejemplo 24, excepto que no se añadió (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero y que la temperatura de la prensa de doble correa en la etapa (III) se cambió a 400 °C. El material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por este método de producción fue un material de base de fibra unidireccional extremadamente rígido que tenía una velocidad de impregnación del 85 % y un peso base de 75 g/m². Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se extrajo poli(sulfuro de fenileno) del mismo modo que en el Ejemplo 24 y se sometió a las mediciones. Además, el material de base de moldeo reforzado con fibra se moldeó por compresión del mismo modo que en el Ejemplo 24 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 7.

[Tabla 7]

		Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo comparativo 18
(Composición)				
Componente (A) Material de base de fibras de refuerzo continuas	% en peso	67	67	67
Componente (B) Prepolímero de poli(sulfuro de arileno)	% en peso	33	33	33
Componente (D) Compuesto de metal de transición de valencia cero	Tipo % en moles ¹⁾	Pd(tpp) ₄ ²⁾ 0,5	Pd ₂ (dba) ₃ ³⁾ 1	-
(Propiedades del poli(sulfuro de arileno) (B'))				
Peso molecular promedio en peso	-	24,500	44.000	-
Grado de dispersión	-	2,28	1,87	-
Velocidad de conversión	%	93	87	94
(Método de producción)				
Constitución del aparato	-	[i]	[i]	[i]
<Etapa (I)>				
Temperatura de precalentamiento	°C	150	150	150
<Etapa (II)>				
Temperatura de formación de un material compuesto	°C	140	140	140
<Etapa (III)>				
Temperatura del horno	°C	300	300	400
Tiempo de calentamiento	min	10	10	10
<Etapa (IV)>				
Velocidad de recogida	m/min	3	3	3
Productividad	-	buena	buena	mala
(Propiedades del artículo moldeado)				
Densidad	-	1,47	1,47	1,47
Módulo de flexión	GPa	124	121	120
Resistencia a la flexión	MPa	1750	1600	1580
1) % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en PAS				
2) Tetraquis(trifenilfosfina)paladio				
3) Tris(dibencilidenacetona)dipaladio				

De los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos que se muestran en la Tabla 7 se observa claramente que, en el método de producción de un material reforzado con fibra de moldeo según la presente invención (Ejemplos 24 y 25), como se usa (D) el catalizador de metal de transición de valencia cero, puede lograrse una velocidad de conversión equivalente de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) a una menor temperatura en comparación con el método de producción del Ejemplo comparativo 18.

(Ejemplo 26)

El método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención se describirá ahora adicionalmente con referencia al aparato mostrado en la Fig. 13. Se observa aquí que la constitución del aparato usado en el método de producción de este Ejemplo 26 se designa "[ii]".

Etapas (I): Se alinearon una pluralidad de fibras de carbono, "TORAYCA" (marca registrada) T700S-12K (fabricadas por Toray Industries, Inc.), en un espacio de 100 mm de anchura de forma que la distancia entre los haces de fibras de refuerzo resultante llegara a ser 1 a 5 mm, y lo resultante se alimentó a la línea de producción. Los haces de fibras de refuerzo se pusieron sobre una barra de rodillo 21 y se alinearon en forma de una hoja. Los haces de fibras de refuerzo se alimentaron a un transportador de cinta 22 y a continuación se insertaron entre rodillos de impregnación 23 dispuestos en pares, de los que se extrajeron los haces de fibras de refuerzo resultantes por una bobinadora de tambor 25 con una tensión que se aplicó por los rodillos compresores 24. Aquí, la velocidad de recogida se estableció a 10 m/min y, después de estabilizarse esta etapa, los haces de fibras de refuerzo se calentaron a 150 °C en un calentador de infrarrojos 26 para el precalentamiento.

Etapas (II): Se extrajo la película (F) compuesta del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) y (D) compuesto de metal de transición de valencia cero, que se preparó en el Ejemplo de referencia 1, y se alimentó a un rodillo caliente 28, que se había calentado a 250 °C, junto con un papel de desmoldeo por medio de una bobinadora 27. La película (F) se dispuso de forma que el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se laminara sobre los haces de fibras de refuerzo, y el papel de desmoldeo se eliminó por una bobinadora 29. Aquí, se midió que la cantidad del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) adherida era del 67 % en términos del contenido en peso de fibra (Wf). Además, como (D) compuesto de metal de transición de valencia cero se seleccionó tetraquis(trifenilfosfina)paladio, y la cantidad del mismo se ajustó para ser del 0,5 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno).

Etapas (III): Se purgó nitrógeno mediante un puerto de entrada de gas 31 de una cámara de calentamiento 30 que tenía una longitud de 100 m en la dirección de la línea de producción de manera que se ajustara la concentración de oxígeno en la cámara de calentamiento para ser no superior al 1 % en volumen. Entonces, la temperatura de la cámara de calentamiento se estableció a 300 °C y el laminado resultante se dejó pasar a través de los rodillos de impregnación a una presión de 1 MPa, polimerizando así el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno).

Etapas (IV): Se solidificó poli(sulfuro de fenileno) sobre una placa de enfriamiento a 50 °C 32, y el laminado resultante se extrajo por los rodillos compresores y a continuación se bobinó por una bobinadora de tambor para obtener un material de base de moldeo reforzado con fibra 34 que tenía una anchura de 100 mm.

Las etapas anteriormente descritas se llevaron todas a cabo en línea de manera que produjeran continuamente el material de base de moldeo reforzado con fibra. Este material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención fue un material de base de fibra unidireccional que tenía flexibilidad también en la dirección de la fibra, cuya velocidad de impregnación fue del 44 % de y el peso base fue 75 g/m².

La resina de matriz se extrajo del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido y se midieron su peso molecular promedio en peso (Mw) y grado de dispersión (Mw/Mn), además de la velocidad de conversión del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno).

Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se cortaron una pluralidad de trozos que tenían un tamaño prescrito y se laminaron, estando sus orientaciones de fibra alineadas. Lo resultante se prensó térmicamente a 350 °C y 3 MPa durante 3 minutos usando una máquina de moldeo por compresión y a continuación se enfrió durante 5 minutos usando una máquina prensa de enfriamiento para obtener una placa laminada. De esta placa laminada se cortó una probeta y se sometió a una prueba de flexión en la dirección 0°. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 8.

(Ejemplo 27)

Se produjo un material de base de moldeo reforzado con fibra del mismo modo que en el Ejemplo 26, excepto que se usó tris(dibencilidenacetona)dipaladio en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero y que la cantidad añadida del mismo se cambió al 1 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). Este material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención fue un material de base de fibra unidireccional que tenía flexibilidad también en la dirección de la fibra, cuya velocidad de impregnación fue del 43 % de y el peso base fue 75 g/m². Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se extrajo poli(sulfuro de fenileno) del mismo modo que en el Ejemplo 26 y se sometió a las mediciones. Además, el material de base de moldeo reforzado con fibra se moldeó por compresión del mismo modo que en el Ejemplo 26 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la

Tabla 8.

(Ejemplo comparativo 19)

Se produjo un material de base de moldeo reforzado con fibra del mismo modo que en el Ejemplo 26, excepto que no se añadió (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero y que la temperatura de la cámara de calentamiento 30 en la etapa (III) se cambió a 400 °C. El material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por este método de producción fue un material de base de fibra unidireccional que tenía flexibilidad también en la dirección de la fibra, cuya velocidad de impregnación fue del 45 % de y el peso base fue 74 g/m². Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se extrajo poli(sulfuro de fenileno) del mismo modo que en el Ejemplo 26 y se sometió a las mediciones. Además, el material de base de moldeo reforzado con fibra se moldeó por compresión del mismo modo que en el Ejemplo 26 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 8.

[Tabla 8]

		Ejemplo 26	Ejemplo 27	Ejemplo comparativo 19
(Composición)				
Componente (A) Material de base de fibras de refuerzo continuas	% en peso	67	67	67
Componente (B) Prepolímero de poli(sulfuro de arileno)	% en peso	33	33	33
Componente (D) Compuesto de metal de transición de valencia cero	Tipo % en moles ¹⁾	Pd(tpp) ₄ ²⁾ 0,5	Pd ₂ (dba) ₃ ³⁾ 1	-
(Propiedades del poli(sulfuro de arileno) (B'))				
Peso molecular promedio en peso	-	24,800	44,100	-
Grado de dispersión	-	2,30	1,89	-
Velocidad de conversión	%	93	87	95
(Método de producción)				
Constitución del aparato	-	[ii]	[ii]	[ii]
<Etapa (I)>				
Temperatura de precalentamiento	C	150	150	150
<Etapa (II)>				
Temperatura de formación de un material compuesto	C	250	250	250
<Etapa (III)>				
Temperatura del horno	°C	300	300	400
Tiempo de calentamiento	min	10	10	10
< Etapa (IV)>				
Velocidad de recogida	m/min	10	10	10
Productividad	-	buena	buena	mala
(Propiedades del artículo moldeado)				
Densidad	-	1,47	1,47	1,47
Módulo de flexión	GPa	125	122	121
Resistencia a la flexión	MPa	1800	1620	1600
1) % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en PAS				
2) Tetraquis(trifenilfosfina)paladio				
3) Tris(dibencilidenacetona)dipaladio				

De los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos que se muestran en la Tabla 8 se observa claramente que, en el método de producción de un material reforzado con fibra de moldeo según la presente invención (Ejemplos 26 y 27), como se usa (D) catalizador de metal de transición de valencia cero, puede lograrse una velocidad de conversión equivalente de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) a una menor temperatura en comparación con el método de producción del Ejemplo comparativo 19.

(Ejemplo 28)

El método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención se describirá ahora adicionalmente con referencia al aparato mostrado en la Fig. 14. Se observa aquí que la constitución del aparato usado en el método de producción de este Ejemplo 28 se designa "[iii]".

Etapa (I): Se alinearon una pluralidad de fibras de carbono, "TORAYCA" (marca registrada) T700S-12K (fabricadas por Toray Industries, Inc.), en un espacio de 100 mm de anchura de forma que la distancia entre los haces de fibras de refuerzo resultante llegara a ser 1 a 5 mm, y lo resultante se alimentó a la línea de producción. Los haces de fibras de refuerzo se pusieron sobre una barra de rodillo 41 y se alinearon en forma de una hoja. Entonces, los

haces de fibras de refuerzo se alimentaron a rodillos de calandria 42 y se extrajeron por una bobinadora de tambor 44 con una tensión que se aplicó por los rodillos compresores 43. Aquí, la velocidad de recogida se estableció a 5 m/min y, después de estabilizarse esta etapa, los haces de fibras de refuerzo se calentaron a 150 °C en un calentador de infrarrojos 45 para el precalentamiento.

Etapa (II): Usando un alimentador dosificador de polvo 46, la partícula (P) compuesta del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) y (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero, que se preparó en el Ejemplo de referencia 1, se roció desde arriba y se adhirió sobre los haces de fibras de refuerzo de forma que el contenido en peso de la fibra (Wf) de lo resultante llegó a ser del 67 %. Aquí, como (D) compuesto de metal de transición de valencia cero se seleccionó tetraquis(trifenilfosfina)paladio, y la cantidad del mismo se ajustó para ser del 0,5 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno).

Etapa (III): Se purgó nitrógeno mediante un puerto de entrada de gas 48 de una cámara de calentamiento 47 que tiene una longitud de 50 m en la dirección de la línea de producción de manera que se ajustara la concentración de oxígeno en la cámara de calentamiento para ser no superior al 1 % en volumen. Entonces, la temperatura de la cámara de calentamiento se estableció a 260 °C y los haces de fibras de refuerzo resultantes se dejaron pasar a través de rodillos de calandria 42 a 260 °C aplicándose una tensión, polimerizando así el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno).

Etapa (IV): Se solidificó poli(sulfuro de fenileno) sobre una placa de enfriamiento a 50 °C 49, y los haces de fibras de refuerzo resultantes se extrajeron por los rodillos compresores y a continuación se bobinaron por una bobinadora de tambor para obtener un material de base de moldeo reforzado con fibra 51 que tenía una anchura de 100 mm.

Las etapas anteriormente descritas se llevaron todas a cabo en línea de manera que produjeran continuamente el material de base de moldeo reforzado con fibra. Este material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención fue un material de base de fibra unidireccional extremadamente rígido que tenía una velocidad de impregnación del 75 % y un peso base de 75 g/m².

La resina de matriz se extrajo del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido y se midieron su peso molecular promedio en peso (Mw) y grado de dispersión (Mw/Mn), además de la velocidad de conversión del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno).

Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se cortaron una pluralidad de trozos que tenían un tamaño prescrito y se laminaron, estando sus orientaciones de fibra alineadas. Lo resultante se prensó térmicamente a 350 °C y 3 MPa durante 3 minutos usando una máquina de moldeo por compresión y a continuación se enfrió durante 5 minutos usando una máquina prensa de enfriamiento para obtener una placa laminada. De esta placa laminada se cortó una probeta y se sometió a una prueba de flexión en la dirección 0°. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplo 29)

Se produjo un material de base de moldeo reforzado con fibra del mismo modo que en el Ejemplo 28, excepto que se usó tris(dibencilidenacetona)dipaladio en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero y que la cantidad añadida del mismo se cambió al 1 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). Este material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención fue un material de base de fibra unidireccional extremadamente rígido que tenía una velocidad de impregnación del 75 % y un peso base de 75 g/m². Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se extrajo poli(sulfuro de fenileno) del mismo modo que en el Ejemplo 28 y se sometió a las mediciones. Además, el material de base de moldeo reforzado con fibra se moldeó por compresión del mismo modo que en el Ejemplo 28 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplo 30)

Se produjo un material de base de moldeo reforzado con fibra del mismo modo que en el Ejemplo 28, excepto que se usó bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. Este material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención fue un material de base de fibra unidireccional extremadamente rígido que tenía una velocidad de impregnación del 74 % y un peso base de 75 g/m². Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se extrajo poli(sulfuro de fenileno) del mismo modo que en el Ejemplo 28 y se sometió a las mediciones. Además, el material de base de moldeo reforzado con fibra se moldeó por compresión del mismo modo que en el Ejemplo 28 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplo comparativo 20)

Se produjo un material de base de moldeo reforzado con fibra del mismo modo que en el Ejemplo 28, excepto que no se añadió (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero y que las temperaturas de la cámara de calentamiento 47 y los rodillos de calandria 42 en la etapa (III) se cambiaron a 400 °C. El material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por este método de producción fue un material de base de fibra unidireccional extremadamente rígido que tenía una velocidad de impregnación del 75 % y un peso base de 74 g/m². Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se extrajo poli(sulfuro de fenileno) del mismo modo que en el Ejemplo 28 y se sometió a las mediciones. Además, el material de base de moldeo reforzado con fibra se moldeó por compresión del mismo modo que en el Ejemplo 28 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplo 31)

Se produjo un material de base de moldeo reforzado con fibra del mismo modo que en el Ejemplo 28, excepto que la cantidad de tetraquis(trifenilfosfina)paladio añadida como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero se cambió al 1 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno); que las temperaturas de la cámara de calentamiento 47 y los rodillos de calandria 42 en la etapa (III) se cambiaron a 300 °C; y que la cámara de calentamiento 47 se operó intermitentemente de forma que el tiempo de calentamiento llegara a ser 60 minutos. Este material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención fue un material de base de fibra unidireccional extremadamente rígido que tenía una velocidad de impregnación del 75 % y un peso base de 75 g/m².

La resina de matriz se extrajo del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido y se midieron su peso molecular promedio en peso (Mw) y grado de dispersión (Mw/Mn), además de la velocidad de conversión del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno).

Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se cortaron una pluralidad de trozos que tenían un tamaño prescrito y se laminaron, estando sus orientaciones de fibra alineadas. Lo resultante se prensó térmicamente a 350 °C y 3 MPa durante 3 minutos usando una máquina de moldeo por compresión y a continuación se enfrió durante 5 minutos usando una máquina prensa de enfriamiento para obtener una placa laminada. De esta placa laminada se cortó una probeta y se sometió a una prueba de flexión en la dirección 0°. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplo 32)

Se produjo un material de base de moldeo reforzado con fibra del mismo modo que en el Ejemplo 31, excepto que se usó tris(dibencilidenacetona)dipaladio en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. Este material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención fue un material de base de fibra unidireccional extremadamente rígido que tenía una velocidad de impregnación del 74 % y un peso base de 75 g/m². Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se extrajo poli(sulfuro de fenileno) del mismo modo que en el Ejemplo 31 y se sometió a las mediciones. Además, el material de base de moldeo reforzado con fibra se moldeó por compresión del mismo modo que en el Ejemplo 31 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplo 33)

Se produjo un material de base de moldeo reforzado con fibra del mismo modo que en el Ejemplo 31, excepto que se usó tetraquis(trifenilfosfina)níquel en lugar del tetraquis(trifenilfosfina)paladio como (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. Este material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención fue un material de base de fibra unidireccional extremadamente rígido que tenía una velocidad de impregnación del 74 % y un peso base de 75 g/m². Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se extrajo poli(sulfuro de fenileno) del mismo modo que en el Ejemplo 31 y se sometió a las mediciones. Además, el material de base de moldeo reforzado con fibra se moldeó por compresión del mismo modo que en el Ejemplo 31 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplo comparativo 21)

Se produjo un material de base de moldeo reforzado con fibra del mismo modo que en el Ejemplo 31, excepto que no se añadió (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. El material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por este método de producción fue un material de base de fibra unidireccional extremadamente rígido que tenía una velocidad de impregnación del 74 % y un peso base de 74 g/m². Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se extrajo poli(sulfuro de fenileno) del mismo modo que en el Ejemplo 31 y se sometió a las mediciones. Además, el material de base de moldeo reforzado con fibra se moldeó por compresión del mismo modo que en el Ejemplo 31 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplo comparativo 22)

Se produjo un material de base de moldeo reforzado con fibra del mismo modo que en el Ejemplo 31, excepto que no se añadió (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero y que las temperaturas de la cámara de calentamiento 47 y los rodillos de calandria 42 en la etapa (III) se cambiaron a 340 °C. El material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por este método de producción fue un material de base de fibra unidireccional extremadamente rígido que tenía una velocidad de impregnación del 76 % y un peso base de 74 g/m².

Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se extrajo poli(sulfuro de fenileno) del mismo modo que en el Ejemplo 31 y se sometió a las mediciones. Además, el material de base de moldeo reforzado con fibra se moldeó por compresión del mismo modo que en el Ejemplo 31 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplo comparativo 23)

Se produjo un material de base de moldeo reforzado con fibra del mismo modo que en el Ejemplo 31, excepto que se usó sulfuro de difenilo en lugar de (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. El material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por este método de producción fue un material de base de fibra unidireccional rígido que tenía una velocidad de impregnación del 74 %.

Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se extrajo poli(sulfuro de fenileno) del mismo modo que en el Ejemplo 31 y se sometió a las mediciones. Además, el material de base de moldeo reforzado con fibra se moldeó por compresión del mismo modo que en el Ejemplo 31 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplo comparativo 24)

Se produjo un material de base de moldeo reforzado con fibra del mismo modo que en el Ejemplo 31, excepto que se usó sal de sodio de tiofenol en lugar de (D) el compuesto de metal de transición de valencia cero. El material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por este método de producción fue un material de base de fibra unidireccional rígido que tenía una velocidad de impregnación del 73 %.

Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se extrajo poli(sulfuro de fenileno) del mismo modo que en el Ejemplo 31 y se sometió a las mediciones. Además, el material de base de moldeo reforzado con fibra se moldeó por compresión del mismo modo que en el Ejemplo 31 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 9.

[Tabla 9]

		Ej. 28	Ej. 29	Ej. 30	Ej. 31	Ej. 32	Ej. 33	Ej. comp. 20	Ej. comp. 21	Ej. comp. 22	Ej. comp. 23	Ej. comp. 24
(Composición)												
Componente (A) Material de base de fibras de refuerzo continuas	% en peso	67	67	67	67	67	67	67	67	67	67	67
Componente (B) Prepolimero de poli(sulfuro de arileno)	% en peso	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
Componente (D) Compuesto de metal de transición de valencia cero	Tipo % en moles ¹⁾	Pd(tpp) ₄ ²⁾ 0,5	Pd ₃ (dba) ₃ ³⁾ 1	Pd(dppe) ₂ ⁴⁾ 0,5	Pd(tpp) ₄ ²⁾ 1	Pd ₂ (dba) ₃ ³⁾ 1	Ni(tpp) ₄ ⁵⁾ 1	-	-	-	PhSSPh ⁶⁾ 1	PhSNa ⁷⁾ 1
(Propiedades del poli(sulfuro de arileno) (B'))												
Peso molecular promedio en peso	-	19.700	49.500	31.900	17.800	42.200	43.500	-	62.300	69.200	49.900	26.900
Grado de dispersión	-	1,95	1,93	2,15	2,11	1,9	1,69	-	1,77	2,04	1,77	1,68
Velocidad de conversión	%	93	81	99	93	90	72	95	54	92	63	35
(Método de producción)												
Constitución del aparato	-	[iii]	[iii]	[iii]	[iii]	[iii]	[iii]	[iii]	[iii]	[iii]	[iii]	[iii]
<Etapa (I)>												
Temperatura de precalentamiento	°C	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
<Etapa (II)>												
Temperatura de formación de un material compuesto	°C	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
<Etapa (III)>												
Temperatura del horno	°C	250	260	260	300	300	300	400	300	340	300	300
Tiempo de calentamiento	min	10	10	10	60	60	60	10	60	60	60	60
<Etapa (IV)>												
Velocidad de recogida	m/min	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Productividad	-											
(Propiedades del artículo moldeado)												
Densidad	-	1,46	1,47	1,46	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,46	1,47	1,47
Módulo de flexión	GPa	125	122	127	126	124	103	121	98	124	101	83
Resistencia a la flexión	MPa	1810	1650	2000	1800	1790	1420	1600	1050	1820	1200	910

1) % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolimero de poli(sulfuro de fenileno) (B)

2) Tetraquis(trifenilfosfina)paladio

3) Bis[1,2-bis(difenilfosfina)etano]paladio

4) Tris(dibencilidenacetona)dipaladio

5) Tetraquis(difenilfosfina)níquel

6) Sulfuro de difenilo

7) Sal de sodio de tiofenol

- 5 De los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos que se muestran en la Tabla 9 se observa claramente que, en el método de producción de un material reforzado con fibra de moldeo según la presente invención (Ejemplos 28 a 30), como se usa (D) catalizador de metal de transición de valencia cero, puede lograrse una alta velocidad de conversión de (B) el prepolimero de poli(sulfuro de arileno) a una menor temperatura en comparación con el método de producción del Ejemplo comparativo 20.
- 10 Además, se observa que, como los métodos de producción de los Ejemplos 28 a 30 son capaces de producir un material de base de moldeo reforzado con fibra continuamente, en términos de la productividad y el coste, son superiores a aquellos métodos de producción de los Ejemplos 31 a 33 y Ejemplos comparativos 21 a 24 en los que se produce intermitentemente un material de base de moldeo reforzado con fibra.
- 15 Además, también se observa que, en el método de producción de un material reforzado con fibra de moldeo según la presente invención (Ejemplos 31 a 33), como se usa (D) catalizador de metal de transición de valencia cero, en

comparación con el método de producción del Ejemplo comparativo 21, la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) es más alta, la productividad es mejor y los materiales de moldeo resultantes tienen características superiores.

Además, se observa que, en el método de producción de un material reforzado con fibra de moldeo según la presente invención (Ejemplos 28 a 33), como se usa (D) catalizador de metal de transición de valencia cero, en comparación con el método de producción del Ejemplo comparativo 22, puede obtenerse un material de base de moldeo reforzado con fibra que tiene una mayor velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) a una menor temperatura. Por tanto, los métodos de producción de los Ejemplos 28 a 33 son superiores a aquellos del Ejemplo comparativo 22.

Además, se observa que, en el método de producción de un material reforzado con fibra de moldeo según la presente invención (Ejemplos 28 a 33), como se usa (D) catalizador de metal de transición de valencia cero, en comparación con aquellos métodos de producción de los Ejemplos comparativos 23 y 24 en los que se usó un catalizador de la polimerización distinto de (D) el catalizador de metal de transición de valencia cero, la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) es más alta, la productividad es mejor y los materiales de moldeo resultantes tienen características superiores.

(Ejemplo 34)

Al prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) preparado en el Ejemplo de referencia 4 se añadió anhídrido de cloruro de hierro (III) como fuente de un compuesto de hierro de valencia baja en una cantidad del 1 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). La mezcla resultante se fundió en un baño fundido a 250 °C y a continuación se alimentó a una recubridora con rodillo de recubrimiento inferior usando una bomba de engranajes. Usando la recubridora con rodillo de recubrimiento inferior, el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se aplicó sobre un rodillo calentado a 260 °C, formándose así una película de recubrimiento.

Entonces, dejando que las fibras de carbono, "TORAYCA" (marca registrada) (T700S-24K, fabricado por Toray Industries, Inc.), pasaran sobre este rodillo en contacto, se adhirió una cantidad prescrita del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) por unidad de longitud del haz de fibras de carbono resultante.

A continuación se dejó que las fibras de carbono a las que el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se adhirió pasaran a través de 10 rodillos (ϕ : 50 mm) que giraban libremente con la ayuda de rodamientos calentados a 260 °C y dispuestos alternamente por encima y por debajo de una línea recta, impregnando así minuciosamente un componente (B) en un componente (A).

A partir de aquí, un componente (C), "TORELINA" (marca registrada) A900 (resina de poli(sulfuro de fenileno) fabricada por Toray Industries, Inc.; punto de fusión = 278 °C), se fundió a 330 °C en una prensa extrusora uniaxial y se extruyó en un cabezal transversal de la hilera unido a la punta de la prensa extrusora. Simultáneamente con esto, el material compuesto obtenido anteriormente también se alimentó continuamente en el cabezal transversal de la hilera, cubriendo así el componente fundido (C) sobre el material compuesto. En este proceso, la cantidad de componente (C) se ajustó de forma que el contenido de la fibra de refuerzo llegara a ser del 20 % en peso.

La hebra obtenida en el modo anteriormente descrito se enfrió y a continuación se cortó a una longitud de 7 mm usando una cuchilla para obtener una pella columnar (pella de fibra larga), que es el material de moldeo de la presente invención. Esta pella columnar tuvo una estructura de núcleo en vaina.

La pella de fibra larga así obtenida no tuvo desfibrado producido por el transporte y presentó buena propiedad de manipulación. La pella de fibra larga se secó a vacío a 150 °C durante 5 horas o más. La pella de fibra larga así secada se moldeó usando un molde que se preparó para cada probeta y se unió a una máquina de moldeo por inyección (J150EII-P, fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.). En cuanto a las condiciones de moldeo, el moldeo se llevó a cabo a una temperatura del cilindro de 320 °C, una temperatura del molde de 150 °C y un tiempo de enfriamiento de 30 segundos. Después de este proceso de moldeo, el artículo moldeado resultante se secó a vacío a 80 °C durante 12 horas y las probetas secadas del mismo, que se almacenaron en un desecador a temperatura ambiente durante 3 horas, se evaluaron posteriormente. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 10.

En el proceso de moldeo, como resultado de examinar el componente de gas generado a partir de una sustancia descargada del cilindro para la purga, se confirmó la presencia de componente de cloro. El artículo moldeado así obtenido se fundió en 1-cloronaftaleno a 250 °C para obtener fibras de carbono y un compuesto de hierro como porción insoluble. De la porción insoluble se aisló el compuesto de hierro y se sometió a medición de XAFS para analizar el estado de valencia del compuesto de hierro y la estructura en la proximidad del átomo de hierro. Como resultado, en el espectro de absorción relacionado con XANES, la forma del espectro fue similar a la del cloruro de hierro (III), y también de la función de distribución radial se observó un pico principal similar al del cloruro de hierro (III) a aproximadamente 0,16 nm; por tanto, se confirmó que el compuesto de hierro comprendía cloruro de hierro (III) como componente principal. Sin embargo, en el espectro de absorción relacionado con XANES, como se

observó un pico de hombro menor cerca de 7120 eV, que es la región de energía en la que se observa la parte superior del pico principal del cloruro de hierro (II), se encontró que se generó componente de cloruro de hierro (II) durante el calentamiento.

5 (Ejemplo comparativo 25)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 34, excepto que se usó óxido de hierro (III) en lugar de (E) el compuesto de hierro de valencia baja y que la cantidad añadida del mismo se cambió al 0,5 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 34 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 10.

El artículo moldeado así obtenido se fundió en 1-cloronaftaleno a 250 °C para obtener fibras de carbono y un compuesto de hierro como porción insoluble. De la porción insoluble se aisló el compuesto de hierro y se sometió a medición de XAFS para analizar el estado de valencia del compuesto de hierro y la estructura en la proximidad del átomo de hierro. Como resultado, en el espectro de absorción relacionado con XANES, la forma del espectro fue similar a la del óxido de hierro (III), y en la función de distribución radial se observaron picos que se creyó que eran resultantes del enlace Fe-O, enlace Fe-Fe, etc., a aproximadamente 0,15 nm y a aproximadamente 0,26 nm, similares al óxido de hierro (III). Así, se encontró que el compuesto de hierro comprendía óxido de hierro (III) como componente principal.

(Ejemplo comparativo 26)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 34, excepto que no se añadió (E) el compuesto de hierro de valencia baja. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 34 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 10.

(Ejemplo comparativo 27)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 34, excepto que se usó sal de sodio de tiofenol en lugar de (E) el compuesto de hierro de valencia baja. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. Esta pella de fibra larga se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 34 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 10.

[Tabla 10]

		Ejemplo 34	Ejemplo comparativo 25	Ejemplo comparativo 26	Ejemplo comparativo 27
(Material de moldeo)					
Componente (A) Fibra de carbono	% en peso	20	20	20	20
Componente (B) Prepolímero de poli(sulfuro de arileno)	% en peso	10	10	10	10
Componente (C) Resina termoplástica	Tipo % en peso	PPS 70	PPS 70	PPS 70	PPS 70
Componente (E) Compuesto de hierro de valencia baja	Tipo % en moles ¹⁾	FeCl ₃ 1	Fe ₂ O ₃ 0,5	-	PhSNa ₂ ¹⁾ 1
(Condición de proceso)					
Temperatura de la recubridora con rodillo de recubrimiento inferior	°C	250	250	250	250
Temperatura del horno	°C	260	260	260	260
Temperatura de extrusión	°C	330	330	330	330
Temperatura del moldeo por inyección	°C	320	320	320	320
Temperatura de la boquilla	°C	150	150	150	150
(Propiedades del artículo moldeado)					
Longitud de fibra promedio en número	mm	0,45	0,50	0,50	0,45
Longitud de fibra promedio en peso	mm	0,60	0,60	0,65	0,60
Densidad	-	1,41	1,41	1,41	1,41
Módulo de flexión	GPa	15	15	15	15
Resistencia a la flexión	MPa	260	255	250	250
Impacto de Izod	J/m	80	70	70	65

Peso molecular promedio en peso del poli(sulfuro de arileno) (B')	-	bueno	malo	malo	malo
1) % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B)					
2) Sal de sodio de tiofenol					

De los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos que se muestran en la Tabla 10, lo siguiente está claro.

Se observa que, como el material de moldeo de la presente invención preparado en el Ejemplo 34 contiene (E) el compuesto de hierro de valencia baja, en comparación con los materiales de moldeo de los Ejemplos comparativos 25 a 27, (B') el poli(sulfuro de arileno) en el artículo moldeado resultante tiene un mayor peso molecular promedio en peso. También se observa que, como (B') el poli(sulfuro de arileno) contenido en el material de moldeo de la presente invención preparado en el Ejemplo 34 tiene un alto peso molecular promedio en peso, el artículo moldeado resultante tiene excelentes características mecánicas.

(Ejemplo 35)

A (B) el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) preparado en el Ejemplo de referencia 4 se añadió anhídrido de cloruro de hierro (III) como fuente de un compuesto de hierro de valencia baja en una cantidad del 1 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno), y la mezcla resultante se fundió en un baño fundido a 250 °C para obtener una mezcla fundida. Esta mezcla fundida se alimentó entonces a una recubridora con rodillo de recubrimiento inferior usando una bomba de engranajes. Usando la recubridora con rodillo de recubrimiento inferior, (B) el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se aplicó sobre un rodillo calentado a 250 °C, formándose así una película de recubrimiento.

Entonces, dejando que las fibras de carbono, "TORAYCA" (marca registrada) (T700S-24K, fabricado por Toray Industries, Inc.), pasaran sobre este rodillo en contacto, se adhirió una cantidad prescrita de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) por unidad de longitud del haz de fibras de carbono resultante.

Las fibras de carbono a las que (B) el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se adhirió se alimentaron a un horno calentado a 300 °C. Las fibras de carbono se dejaron pasar a través de 10 rodillos (ϕ : 50 mm), que giraban libremente con la ayuda de rodamientos y dispuestos alternamente por encima y por debajo de una línea recta, además de 10 barras de rodillo (ϕ : 200 mm), que estaban dispuestas en un modo en zigzag en el horno, durante una pluralidad de veces en un modo de bucle, impregnando así minuciosamente el haz de fibras de carbono con el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) durante un periodo total de 60 minutos de manera que se convirtiera el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) en (B') poli(sulfuro de fenileno). A partir de aquí, lo resultante se extrajo del horno, se enfrió soplando aire al mismo, y a continuación se bobinó por una bobinadora de tambor para obtener un material compuesto compuesto de (A) un haz de fibras de refuerzo continuas y (B') poli(sulfuro de arileno). En esta etapa, cuando se examinó el componente de gas en el horno usando un tubo detector, se confirmó la presencia de un componente de cloro.

Además, se cortaron un total de diez hebras de 10 mm de longitud del material compuesto bobinado. Las hebras se sometieron a continuación a reflujo con 1-cloronaftaleno a 210 °C durante 6 horas usando un extractor Soxhlet, extrayéndose así (B') el poli(sulfuro de arileno). Entonces se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 81 %.

Del material compuesto bobinado se cortaron hebras de 10 mm de longitud y se disolvieron en 1-cloronaftaleno a 250 °C para obtener fibras de carbono y un compuesto de hierro como porción insoluble. De la porción insoluble se aisló el compuesto de hierro y se sometió a medición de XAFS para analizar el estado de valencia del compuesto de hierro y la estructura en la proximidad del átomo de hierro. Como resultado, aunque se observó un pico principal en la posición similar a la del cloruro de hierro (II) en el espectro de absorción relacionado con XANES, la forma fue diferente, y en la función de distribución radial se observó un pico principal que se creía que representaba la misma característica que la del cloruro de hierro (III) y el cloruro de hierro (II) tetrahidratado a aproximadamente 0,16 nm, y se observó un subpico que se creía que representaba la misma característica que la del cloruro de hierro (II) y el cloruro de hierro (II) tetrahidratado a aproximadamente 0,21 nm. Así, se confirmó que el componente de cloruro de hierro (II), que es un compuesto de hierro divalente, existió junto con un compuesto de hierro trivalente.

A partir de aquí, un componente (C), "TORELINA" (marca registrada) A900 (resina de PPS fabricada por Toray Industries, Inc.; punto de fusión = 278 °C), se fundió a 330 °C en una prensa extrusora uniaxial y se extruyó en un cabezal transversal de la hilera unido a la punta de la prensa extrusora. Simultáneamente con esto, el material compuesto obtenido anteriormente también se alimentó continuamente en el cabezal transversal de la hilera, cubriendo así el componente fundido (C) sobre el material compuesto. En este proceso, la cantidad de componente (C) se ajustó de forma que el contenido de la fibra de refuerzo llegara a ser del 20 % en peso.

La hebra obtenida en el modo anteriormente descrito se enfrió y a continuación se cortó a una longitud de 7 mm usando una cuchilla para obtener una pella columnar (pella de fibra larga), que es el material de moldeo de la

presente invención. Esta pella columnar tuvo una estructura de núcleo en vaina.

La pella de fibra larga así obtenida no tuvo desfibrado producido por el transporte y presentó buena propiedad de manipulación. La pella de fibra larga se secó a vacío a 150 °C durante 5 horas o más. La pella de fibra larga así secada se moldeó usando un molde que se preparó para cada probeta y se unió a una máquina de moldeo por inyección (J150EII-P, fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.). En cuanto a las condiciones de moldeo, el moldeo se llevó a cabo a una temperatura del cilindro de 320 °C, una temperatura del molde de 150 °C y un tiempo de enfriamiento de 30 segundos. Después de este proceso de moldeo, el artículo moldeado resultante se secó a vacío a 80 °C durante 12 horas y las probetas secadas del mismo, que se almacenaron en un desecador a temperatura ambiente durante 3 horas, se evaluaron posteriormente. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 11.

(Ejemplo comparativo 28)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 35, excepto que se usó óxido de hierro (III) en lugar de (E) el compuesto de hierro de valencia baja y que la cantidad añadida del mismo se cambió al 0,5 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. A partir del material compuesto obtenido a partir de la misma, (B') el poli(sulfuro de arileno) se extrajo del mismo modo que en el Ejemplo 35 y se sometió a las mediciones. Se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 36 %. Además, se llevó a cabo la medición de XAFS para analizar el estado de valencia del compuesto de hierro y la estructura en la proximidad del átomo de hierro. Como resultado, en el espectro de absorción relacionado con XANES, la forma del espectro fue similar a la del óxido de hierro (III), y en la función de distribución radial se observaron picos que se creyó que eran resultantes del enlace Fe-O, enlace Fe-Fe, etc., a aproximadamente 0,15 nm y a aproximadamente 0,26 nm, similares al óxido de hierro (III). Así, se encontró que el compuesto de hierro comprendía óxido de hierro (III) como componente principal.

Además, la pella de fibra larga así obtenida se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 35 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 11.

(Ejemplo comparativo 29)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 35, excepto que no se añadió (E) el compuesto de hierro de valencia baja. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. A partir del material compuesto obtenido a partir de la misma, (B') el poli(sulfuro de arileno) se extrajo del mismo modo que en el Ejemplo 35 y se sometió a las mediciones. Se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 44 %.

Además, la pella de fibra larga así obtenida se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 35 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 11.

(Ejemplo comparativo 30)

Se produjo una pella columnar (pella de fibra larga), que es un material de moldeo, del mismo modo que en el Ejemplo 35, excepto que se usó sal de sodio de tiofenol en lugar de (E) el compuesto de hierro de valencia baja. La pella columnar así obtenida tuvo una estructura de núcleo en vaina. A partir del material compuesto obtenido a partir de la misma, (B') el poli(sulfuro de arileno) se extrajo del mismo modo que en el Ejemplo 35 y se sometió a las mediciones. Se midió que la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') poli(sulfuro de arileno) extraído era del 35 %.

Además, la pella de fibra larga así obtenida se moldeó por inyección del mismo modo que en el Ejemplo 35 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 11.

[Tabla 11]

		Ejemplo 35	Ejemplo comparativo 28	Ejemplo comparativo 29	Ejemplo comparativo 30
(Material de moldeo)					
Componente (A) Fibra de carbono	% en peso	20	20	20	20
Componente (B') Poli(sulfuro de arileno)	% en peso	10	10	10	10

Componente (C) Resina termoplástica	Tipo % en peso	PPS 80	PPS 80	PPS 80	PPS 80
Componente (E) Compuesto de hierro de valencia baja	Tipo % en moles ¹⁾	FeCl ₃ 1	Fe ₂ O ₃ 0,5	-	PhSNa ²⁾ 1
(PAS propiedades)					
Peso molecular promedio en peso	-	-	-	-	-
Grado de dispersión	-	-	-	-	-
Velocidad de conversión	%	81	36	44	35
Tasa de reducción de peso ³⁾	%	-	-	-	-
(Condición de proceso)					
Temperatura de la recubridora con rodillo de recubrimiento inferior	°C	250	250	250	250
Temperatura del horno	°C	300	300	300	300
Temperatura de extrusión	°C	330	330	330	330
Temperatura del moldeo por inyección	°C	320	320	320	320
Temperatura de la boquilla	°C	150	150	150	150
(Propiedades del artículo moldeado)					
Longitud de fibra promedio en número	mm	0,50	0,55	0,50	0,65
Longitud de fibra promedio en peso	mm	0,65	0,65	0,60	0,90
Densidad	-	1,41	1,41	1,41	1,41
Módulo de flexión	GPa	16	15	15	15
Resistencia a la flexión	MPa	270	255	260	260
Impacto de Izod	J/m	90	75	80	85
Evaluación de la contaminación	-	buena	mala	mala	mala
1) % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en PAS					
2) Sal de sodio de tiofenol					
3) Condición de calor: Velocidad de calentamiento de 20- °C/min de 100 °C a 330 °C					

De los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos que se muestran en la Tabla 11, lo siguiente está claro.

Se observa que, como el material de moldeo de la presente invención preparado en el Ejemplo 35 contiene (E) el compuesto de hierro de valencia baja, en comparación con los materiales de moldeo del Ejemplo comparativo 28 a 30, en el proceso de producción del material de moldeo, la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') el poli(sulfuro de arileno) es alta. También se observa que, debido a la alta velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') el poli(sulfuro de arileno) en el proceso de producción del material de moldeo de la presente invención preparado en el Ejemplo 35, el artículo moldeado obtenido a partir del mismo tiene excelentes características mecánicas.

(Ejemplo 36 y Ejemplos comparativos 31 a 33)

Usando una composición de resina que tiene la formulación mostrada en la Tabla 12, se prepararon un material preimpregnado y un material compuesto reforzado con fibra según los métodos anteriormente descritos, y se midieron las propiedades físicas de los mismos.

En la etapa de moldeo del laminado de material compuesto reforzado con fibra del Ejemplo 36, cuando el componente de gas se examinó usando un tubo detector en el momento del desmoldeo del laminado de material compuesto reforzado con fibra, se confirmó la presencia de un componente de cloro.

El laminado de material compuesto reforzado con fibra obtenido en el Ejemplo 36 se disolvió en 1-cloronaftaleno a 250 °C para obtener fibras de carbono y un compuesto de hierro como porción insoluble. De la porción insoluble se aisló el compuesto de hierro y se sometió a medición de XAFS para analizar el estado de valencia del compuesto de hierro y la estructura en la proximidad del átomo de hierro. Como resultado, aunque se observó un pico principal en la posición similar a la del cloruro de hierro (II) en el espectro de absorción relacionado con XANES, la forma fue diferente, y en la función de distribución radial se observó un pico principal que se creía que representaba la misma característica que la del cloruro de hierro (III) y el cloruro de hierro (II) tetrahidratado a aproximadamente 0,16 nm, y se observó un subpico que se creía que representaba la misma característica que la del cloruro de hierro (II) y el cloruro de hierro (II) tetrahidratado a aproximadamente 0,21 nm. Así, se confirmó que el componente de cloruro de hierro (II), que es un compuesto de hierro divalente, existió junto con un compuesto de hierro trivalente.

El laminado de material compuesto reforzado con fibra obtenido en el Ejemplo comparativo 31 se sometió a la medición de XAFS y análisis del estado de valencia del compuesto de hierro y la estructura en la proximidad del átomo de hierro del mismo modo que en el Ejemplo 36. Como resultado, en el espectro de absorción relacionado con XANES, la forma del espectro fue similar a la del óxido de hierro (III), y en la función de distribución radial se observaron picos que se creyó que eran resultantes del enlace Fe-O, enlace Fe-Fe, etc., a aproximadamente 0,15 nm y a aproximadamente 0,26 nm, similares al óxido de hierro (III). Así, se encontró que el compuesto de hierro

comprendía óxido de hierro (III) como componente principal.

Como se muestra en la Tabla 12, el laminado de material compuesto reforzado con fibra de la presente invención preparado en el Ejemplo 36 tiene excelente propiedad de impregnación. Además, el material compuesto reforzado con fibra que utiliza el laminado de material compuesto reforzado con fibra del Ejemplo 36 tiene una alta velocidad de conversión del prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en poli(sulfuro de fenileno), además de excelente resistencia y módulo elástico. Este material compuesto también presenta resistencia al cizallamiento interlaminar particularmente excelente. Además, este material compuesto reforzado con fibra puede moldearse tratando un material preimpregnado a baja temperatura.

Mientras tanto, como se muestra en la Tabla 12, en el material preimpregnado de Ejemplo comparativo 32 en el que no se añadió un compuesto de hierro de valencia baja y estos materiales preimpregnados de los Ejemplos comparativos 31 y 33 en los que se añadió un catalizador distinto del compuesto de hierro de valencia baja, debido a que las resinas respectivas no se polimerizan suficientemente bajo las mismas condiciones de temperatura de moldeo y tiempo de moldeo como en los ejemplos, los materiales compuestos reforzados con fibra resultantes tienen una baja resistencia a la flexión y resistencia al cizallamiento interlaminar.

[Tabla 12]

		Ejemplo 36	Ejemplo comparativo 31	Ejemplo comparativo 32	Ejemplo comparativo 33
Componente (B): Prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) sintetizado en el Ejemplo de referencia 4 (% en peso)		100	100	100	100
Componente (B): Relación de peso de PPS cíclico en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) (%)		94	94	94	94
Componente (B): Peso molecular promedio en peso del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno)		900	900	900	900
Componente (E)	Tipo de catalizador	FeCl ₃	Fe ₂ O ₃	-	PhSNa ¹⁾
	Cantidad de catalizador ²⁾ (% en moles)	1	0,5	-	1
Propiedades del material preimpregnado					
Componente (A): Contenido en peso de la fibra (% en peso)		64	64	64	64
Propiedad de impregnación		bueno	bueno	bueno	bueno
Condiciones de moldeo del laminado de material compuesto reforzado con fibra					
Temperatura de moldeo (°C)		300	300	300	300
Tiempo de moldeo (min)		60	60	60	60
Propiedades del laminado de material compuesto reforzado con fibra					
Velocidad de conversión en poli(sulfuro de fenileno)		81	36	44	35
Resistencia a la flexión a 0° (M Pa)		1680	800	850	800
Módulo de flexión a 0° (GPa)		120	83	90	85
Resistencia al cizallamiento interlaminar (MPa)		73	40	43	41
1) Sal de sodio de tiofenol					
2) % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B)					

(Ejemplo 37)

El método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención se describirá ahora adicionalmente con referencia al aparato mostrado en la Fig. 14. Se observa aquí que la constitución del aparato usado en el método de producción de este Ejemplo 37 se designa "[iii]".

Etapla (I): Se alinearon una pluralidad de fibras de carbono, "TORAYCA" (marca registrada) T700S-12K (fabricadas por Toray Industries, Inc.), en un espacio de 100 mm de anchura de forma que la distancia entre los haces de fibras de refuerzo resultante llegara a ser 1 a 5 mm, y lo resultante se alimentó a la línea de producción. Los haces de fibras de refuerzo se pusieron sobre una barra de rodillo 41 y se alinearon en forma de una hoja. Entonces, los haces de fibras de refuerzo se alimentaron a rodillos de calandria 42 y se extrajeron por una bobinadora de tambor 44 con una tensión que se aplicó por los rodillos compresores 43. Aquí, la velocidad de recogida se estableció a 5 m/min y, después de estabilizarse esta etapa, los haces de fibras de refuerzo se calentaron a 150 °C en un calentador de infrarrojos 45 para el precalentamiento.

Etapla (II): Usando un alimentador dosificador de polvo 46, las partículas (P") compuestas del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) y (E) compuesto de hierro de valencia baja, que se prepararon en el Ejemplo de referencia 4, se rociaron desde arriba y se adhirieron sobre los haces de fibras de refuerzo de forma que el contenido en peso

de la fibra (Wf) de lo resultante llegó a ser del 67 %. Aquí, como fuente de compuesto de metal de hierro de valencia baja se seleccionó cloruro de hierro (III), y la cantidad del mismo se ajustó para ser el 1 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno).

5 Etapa (III): Se purgó nitrógeno mediante un puerto de entrada de gas 48 de una cámara de calentamiento 47 que tenía una longitud de 50 m en la dirección de la línea de producción de manera que se ajustara la concentración de oxígeno en la cámara de calentamiento para ser no superior al 1 % en volumen. Entonces, la temperatura de la
10 cámara de calentamiento se estableció a 300 °C y los haces de fibras de refuerzo resultantes se dejaron pasar a través de rodillos de calandria 42 a 300 °C aplicándose una tensión. Operando intermitentemente la cámara de calentamiento 47 de forma que el tiempo de calentamiento llegara a ser 60 minutos se polimerizó el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno).

15 Etapa (IV): Se solidificó poli(sulfuro de fenileno) sobre una placa de enfriamiento a 50 °C 49, y los haces de fibras de refuerzo resultantes se extrajeron por los rodillos compresores y a continuación se bobinaron por una bobinadora de tambor para obtener un material de base de moldeo reforzado con fibra 51 que tenía una anchura de 100 mm.

20 Las etapas anteriormente descritas se llevaron todas a cabo en línea de manera que produjeran continuamente el material de base de moldeo reforzado con fibra. Este material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención fue un material de base de fibra unidireccional extremadamente rígido que tenía una velocidad de impregnación del 75 % y un peso base de 75 g/m².

25 En la etapa (III) anteriormente descrita, cuando el componente de gas se examinó en la cámara de calentamiento usando un tubo detector, se confirmó la presencia de un componente de cloro.

La resina de matriz se extrajo del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido y se midió la velocidad de conversión del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno).

30 Además, el material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se disolvió en 1-cloronaftaleno a 250 °C para obtener fibras de carbono y un compuesto de hierro como porción insoluble. De la porción insoluble se aisló el compuesto de hierro y se sometió a medición de XAFS para analizar el estado de valencia del compuesto de hierro y la estructura en la proximidad del átomo de hierro. Como resultado, aunque se observó un pico principal en la posición similar a la del cloruro de hierro (II) en el espectro de absorción relacionado con XANES, la forma fue diferente, y en la función de distribución radial se observó un pico principal que se creía que representaba la misma
35 característica que la del cloruro de hierro (III) y el cloruro de hierro (II) tetrahidratado a aproximadamente 0,16 nm, y se observó un subpico que se creía que representaba la misma característica que la del cloruro de hierro (II) y el cloruro de hierro (II) tetrahidratado a aproximadamente 0,21 nm. Así, se confirmó que el componente de cloruro de hierro (II), que es un compuesto de hierro divalente, existió junto con un compuesto de hierro trivalente.

40 Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se cortaron una pluralidad de trozos que tenían un tamaño prescrito y se laminaron, estando sus orientaciones de fibra alineadas. Lo resultante se prensó térmicamente a 350 °C y 3 MPa durante 3 minutos usando una máquina de moldeo por compresión y a continuación se enfrió durante 5 minutos usando una máquina prensa de enfriamiento para obtener una placa laminada. De esta placa laminada se cortó una probeta y se sometió a una prueba de flexión en la dirección 0°. Las condiciones de
45 procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 13.

(Ejemplo comparativo 34)

50 Se produjo un material de base de moldeo reforzado con fibra del mismo modo que en el Ejemplo 37, excepto que se usó óxido de hierro (III) en lugar de (E) el compuesto de hierro de valencia baja y que la cantidad añadida del mismo se cambió al 0,5 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). El material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por este método de producción fue un material de base de fibra unidireccional extremadamente rígido que tenía una velocidad de impregnación del 75 % y un peso base de 75 g/m². Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se extrajo
55 poli(sulfuro de fenileno) del mismo modo que en el Ejemplo 35 y se midió la velocidad de conversión del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno).

60 Además, se llevó a cabo la medición de XAFS para analizar el estado de valencia del compuesto de hierro y la estructura en la proximidad del átomo de hierro. Como resultado, en el espectro de absorción relacionado con XANES, la forma del espectro fue similar a la del óxido de hierro (III), y en la función de distribución radial se observaron picos que se creyó que eran resultantes del enlace Fe-O, enlace Fe-Fe, etc., a aproximadamente 0,15 nm y a aproximadamente 0,26 nm, similares al óxido de hierro (III). Así, se encontró que el compuesto de hierro comprendía óxido de hierro (III) como componente principal.

65 Además, el material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se moldeó por compresión del mismo modo que en el Ejemplo 37 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones

de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 13.

(Ejemplo comparativo 35)

- 5 Se produjo un material de base de moldeo reforzado con fibra del mismo modo que en el Ejemplo 37, excepto que no se añadió (E) el compuesto de hierro de valencia baja. Este material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por este método de producción fue un material de base de fibra unidireccional extremadamente rígido que tenía una velocidad de impregnación del 74 % y un peso base de 75 g/m². Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se extrajo poli(sulfuro de fenileno) del mismo modo que en el Ejemplo 37 y se midió la
- 10 velocidad de conversión del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). Además, el material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se moldeó por compresión del mismo modo que en el Ejemplo 37 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 13.

15 (Ejemplo comparativo 36)

- Se produjo un material de base de moldeo reforzado con fibra del mismo modo que en el Ejemplo 37, excepto que se usó sal de sodio de tiofenol en lugar de (E) el compuesto de hierro de valencia baja. El material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido obtenido por este método de producción fue un material de base de fibra unidireccional extremadamente rígido que tenía una velocidad de impregnación del 74 % y un peso base de 75 g/m². Del material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se extrajo poli(sulfuro de fenileno) del mismo modo que en el Ejemplo 37 y se midió la velocidad de conversión del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno). Además, el material de base de moldeo reforzado con fibra así obtenido se moldeó por compresión del mismo modo que en el Ejemplo 37 y el artículo moldeado resultante se sometió a las evaluaciones respectivas. Las condiciones de
- 20 procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 13.
- 25

[Tabla 13]

		Ejemplo 37	Ejemplo comparativo 34	Ejemplo comparativo 35	Ejemplo comparativo 36
(Composición)					
Componente (A) Material de base de fibras de refuerzo continuas	% en peso	67	67	67	67
Componente (B) Prepolímero de poli(sulfuro de arileno)	% en peso	33	33	33	33
Componente (E) Compuesto de hierro de valencia baja	Tipo % en moles ¹⁾	FeCl ₃ 1	Fe ₂ O ₃ 0,5	-	PhSNa ²⁾ 1
(Propiedades del poli(sulfuro de arileno) (B'))					
Peso molecular promedio en peso	-	-	-	-	-
Grado de dispersión	-	-	-	-	-
Velocidad de conversión	%	81	36	44	35
(Método de producción)					
Constitución del aparato	[iii]	[iii]	[iii]	[iii]	
<Etapa (I)>					
Temperatura de precalentamiento	°C	150	150	150	150
<Etapa (II)>					
Temperatura de formación de un material compuesto	°C	-	-	-	-
<Etapa (III)>					
Temperatura del horno	°C	300	300	300	300
Tiempo de calentamiento	min	60	60	60	60
<Etapa (IV)>					
Velocidad de recogida	m/min	5	5	5	5
Productividad	-	justa	peor	peor	peor
(Propiedades del artículo moldeado)					
Densidad	-	1,47	1,47	1,47	1,47
Módulo de flexión	GPa	123	80	85	83
Resistencia a la flexión	MPa	1600	800	950	810
1) % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en PAS					
2) Sal de sodio de tiofenol					

De los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos que se muestran en la Tabla 13, lo siguiente está claro.

Se observa que, como el material de base de moldeo reforzado con fibra obtenido por el método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra de la presente invención (Ejemplo 37) contiene (E) el compuesto de hierro de valencia baja, en comparación con aquellos materiales de base de moldeo reforzados con fibras obtenidos por el método de producción de los Ejemplos comparativos 34 a 36, en el proceso de producción del material de base de moldeo reforzado con fibra, la velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') el poli(sulfuro de arileno) es alta. También se observa que, debido a la alta velocidad de conversión de (B) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en (B') el poli(sulfuro de arileno) en el proceso de producción del material de moldeo de la presente invención preparado en el Ejemplo 37, el artículo moldeado obtenido a partir del mismo tiene excelentes características mecánicas.

Aplicabilidad industrial

En el material de moldeo según la presente invención, el material de moldeo que comprende (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) tiene excelente fluidez y propiedad de manipulación. Por tanto, cuando se moldea por inyección, el material de moldeo permite que sus fibras de refuerzo se dispersen suficientemente en el artículo moldeado resultante, de manera que pueda producirse fácilmente un artículo moldeado que tiene excelentes características mecánicas. Por tanto, el material de moldeo puede aplicarse a una amplia variedad de métodos de moldeo que incluyen moldeo por inyección, moldeo por transferencia, moldeo por soplado, moldeo con insertos, moldeo por pistón, moldeo por compresión, moldeo por estampado y similares, y el alcance de la solicitud no se limita a estos métodos de moldeo.

En el material de moldeo según la presente invención, el material de moldeo que comprende (B') el poli(sulfuro de arileno), cuando se moldea por inyección, permite que sus fibras de refuerzo se dispersen suficientemente en el artículo moldeado resultante, de manera que pueda producirse fácilmente un artículo moldeado que tiene excelente resistencia al calor y características mecánicas sin causar contaminación medioambiental. Por tanto, el material de moldeo puede aplicarse a una amplia variedad de métodos de moldeo que incluyen moldeo por inyección, moldeo por transferencia, moldeo por soplado, moldeo con insertos, moldeo por pistón, moldeo por compresión, moldeo por estampado y similares, y el alcance de la solicitud no se limita a estos métodos de moldeo.

El material preimpregnado y el material compuesto reforzado con fibra de la presente invención tienen un alto contenido de fibra y el material preimpregnado tiene excelente propiedad de manipulación. Se espera que un material compuesto reforzado con fibra producido a partir del material preimpregnado tenga excelentes propiedades mecánicas, resistencia al calor y retardo de la llama; por tanto, el material compuesto reforzado con fibra puede usarse adecuadamente en aplicaciones aeroespaciales y aplicaciones industriales generales. Particularmente, el material compuesto reforzado con fibra puede usarse adecuadamente en aquellos laminados para aviones, vehículos, barcos e instrumentos eléctricos/electrónicos.

El método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la presente invención es capaz de formar fácilmente un material compuesto de un sustrato de fibra de refuerzo continua con un poli(sulfuro de arileno) y, por tanto, puede mejorar la eficiencia económica y la productividad. Este método de producción de la presente invención es útil para producir materiales de base de moldeo reforzados con fibra tales como materiales preimpregnados, materiales semi-impregnados y tejidos.

Descripción de símbolos

- 1: (A) Haz de fibras de refuerzo
- 2: (B) Prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') poli(sulfuro de arileno) y (D) compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) compuesto de hierro de valencia baja
- 3: Material compuesto que comprende (A) haz de fibras de refuerzo (A), (B) prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') poli(sulfuro de arileno), y (D) compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) compuesto de hierro de valencia baja
- 4: (C) Resina termoplástica
- 5, 21, 41: Barra de rodillo
- 6: Baño de impregnación
- 7: Rodillo giratorio
- 8: Horno de secado con aire caliente
- 105: Prensa de doble correa
- 106, 24, 43: Rodillo compresor
- 107, 26, 45: Calentador de infrarrojos
- 108: Bomba
- 9: Cámara
- 10, 31, 48: Puerto de entrada de gas
- 11, 32, 49: Placa de enfriamiento
- 12: Cuchilla de guillotina

	13, 33, 50: Haz de fibras de refuerzo
	14, 34, 51: Material de base de moldeo reforzado con fibra
	22: Transportador de cinta
	23: Rodillo de impregnación
5	25, 44: Bobinadora de tambor
	27: Bobinadora para extracción
	28: Rodillo caliente
	29: Bobinadora de enrollado
	30, 47: Cámara de calentamiento
10	42: Rodillo de calandria
	46: Alimentador dosificador de polvo

REIVINDICACIONES

1. Un material de moldeo que comprende:

5 un material compuesto que comprende del 1 al 50 % en peso de (A) un haz de fibras de refuerzo continuas y del 0,1 al 40 % en peso de (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') un poli(sulfuro de arileno); y del 10 al 98,9 % en peso de (C) una resina termoplástica adherida a dicho material compuesto; en el que dicho material compuesto comprende además (D) un compuesto de metal de transición de valencia
10 cero o (E) un compuesto de hierro de valencia baja en una cantidad del 0,001 al 20 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en dichos componentes (B) o (B').

2. El material de moldeo según la reivindicación 1, en el que dicho componente (D) es un compuesto que comprende un metal que pertenece a uno de los grupos VIII a XI y uno de los periodos IV a VI de la tabla periódica.

15 3. El material de moldeo según las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho componente (D) es un compuesto que contiene paladio y/o níquel.

4. El material de moldeo según la reivindicación 1, en el que dicho componente (E) es un compuesto de hierro
20 divalente.

5. El material de moldeo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho componente (B') es un poli(sulfuro de arileno) obtenido por polimerización térmica de dicho componente (B).

6. El material de moldeo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho componente (B)
25 comprende un poli(sulfuro de arileno) cíclico en una cantidad de al menos el 50 % en peso y tiene un peso molecular promedio en peso inferior a 10.000.

7. El material de moldeo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho componente (B') es un
30 poli(sulfuro de arileno) que tiene un peso molecular promedio en peso de no menos de 10.000 y un grado de dispersión, que se representa por el peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número, de no más de 2,5, en donde la reducción de peso calentando dicho componente (B') cumple la siguiente ecuación:

$$\Delta W_r = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100 \leq 0,20 (\%)$$

35 (en la que ΔW_r representa una tasa de reducción de peso (%) que se calcula a partir de un peso de muestra (W2) a 330 °C basado en un peso de muestra (W1) a 100 °C, determinándose los pesos de muestra mediante un análisis termogravimétrico en el que dicha muestra se calienta de 50 °C a una temperatura arbitraria no inferior a 330 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en una atmósfera no oxidante bajo presión atmosférica).

40 8. El material de moldeo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho componente (A) comprende al menos 10.000 monofilamentos de fibra de carbono y en el que dicho componente (C) es al menos uno seleccionado de resinas de poliamida, resinas de poliéter-imida, resinas de poliamida-imida, resinas de poliéter-éter-cetona y resinas de poli(sulfuro de fenileno).

45 9. El material de moldeo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho componente (A) está dispuesto sustancialmente paralelo a la dirección del centro del eje y la longitud de dicho componente (A) es sustancialmente la misma que la de dicho material de moldeo, en donde dicho material de moldeo tiene una estructura de núcleo en vaina en el que dicho material compuesto que comprende dicho componente (A), dichos
50 componentes (B) o (B') y dicho componente (D) o (E) compuesto de hierro de valencia baja constituye una estructura de núcleo y dicho componente (C) rodea dicho material compuesto, y en el que dicho material de moldeo está en forma de una pella de fibra larga.

10. Un material preimpregnado que comprende (A') un sustrato de fibra de refuerzo impregnado con una
55 composición de resina, en donde dicha composición de resina comprende (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) o (B') un poli(sulfuro de arileno), composición de resina que comprende además (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) un compuesto de hierro de valencia baja en una cantidad del 0,001 al 20 % en moles basado en la cantidad de átomos de azufre contenida en dichos componentes (B) o (B'); y en donde el contenido de dicho (A') sustrato de fibra de refuerzo es del 60 al 80 % en peso.

60 11. El material preimpregnado según la reivindicación 10, en el que dicho componente (B) comprende un poli(sulfuro de arileno) cíclico en una cantidad de al menos el 50 % en peso y tiene un peso molecular promedio en peso inferior a 10.000.

65 12. Un material compuesto reforzado con fibra, que se obtiene polimerizando dicha composición de resina contenida en dicho material preimpregnado según la reivindicación 10 o la reivindicación 11, composición de resina que contiene dicho prepolímero de poli(sulfuro de arileno).

13. Un laminado de material compuesto reforzado con fibra, que se obtiene laminando el material preimpregnado según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 y polimerizando a continuación dicha composición de resina que contiene dicho prepolímero de poli(sulfuro de arileno).

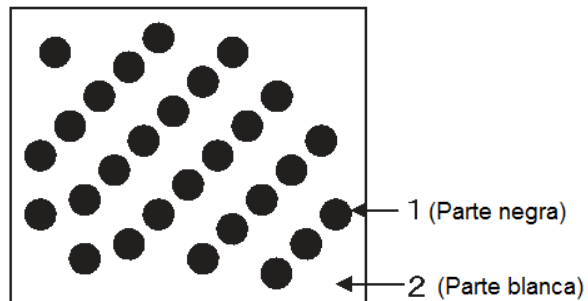
5 14. Un método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra, comprendiendo dicho método las etapas de:

10 (I) extraer y alimentar continuamente (A') un sustrato de fibra de refuerzo continua;
(II) formar un material compuesto de dicho componente (A') con (B) un prepolímero de poli(sulfuro de arileno);
(III) calentar el material compuesto así obtenido para convertir dicho componente (B) en (B') un poli(sulfuro de arileno); y
(IV) enfriar y recoger el material compuesto resultante;

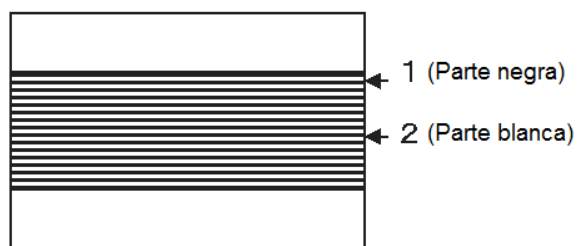
15 en donde, en dicha etapa (III), dicho componente (B) se convierte en dicho componente (B') polimerizando dicho componente (B) bajo calor en presencia de (D) un compuesto de metal de transición de valencia cero o (E) un compuesto de hierro de valencia baja.

20 15. El método de producción de un material de base de moldeo reforzado con fibra según la reivindicación 14, en el que dichas etapas (I) a (IV) se realizan en línea, en el que, en dicha etapa (III), dicho componente (B) se polimeriza a una temperatura de 180 a 320 °C, en el que la velocidad de conversión de dicho componente (B) en dicho componente (B') en dicha etapa (III) es no inferior al 70 %, y en el que la relación de dicho componente (B') es del 10 al 90 % en peso con respecto al 100 % en peso de dicho material de base de moldeo reforzado con fibra.

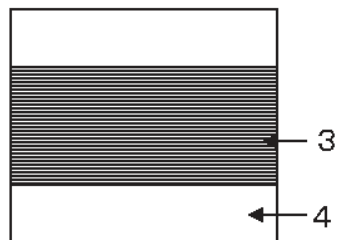
[Fig. 1]



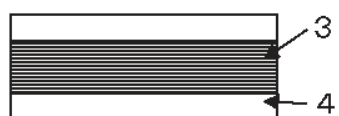
[Fig. 2]



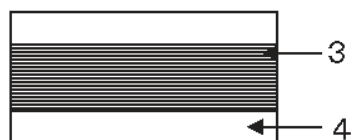
[Fig. 3]



[Fig. 4]



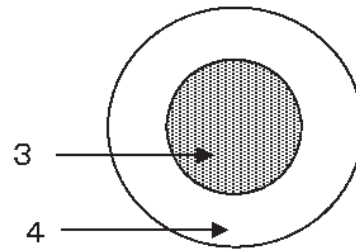
[Fig. 5]



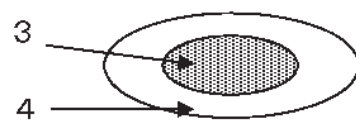
[Fig. 6]



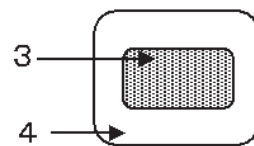
[Fig. 7]



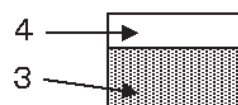
[Fig. 8]



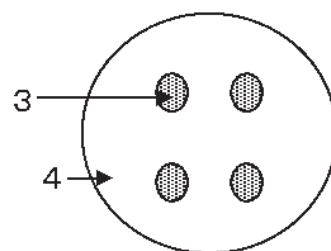
[Fig. 9]



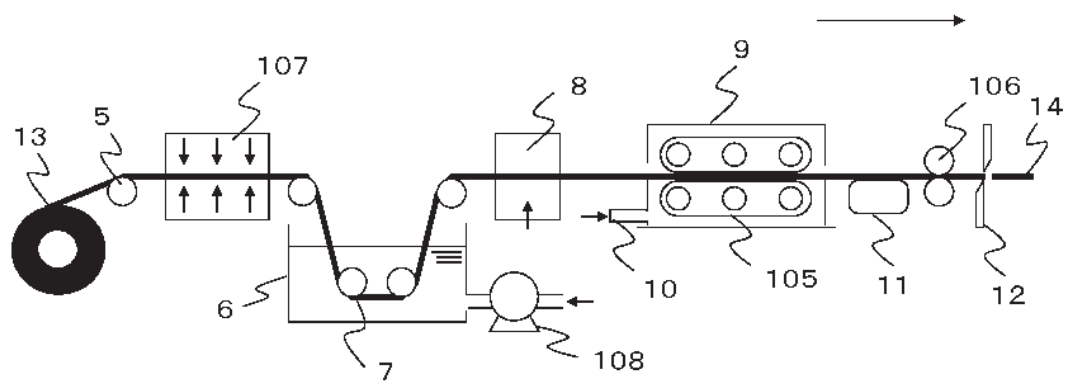
[Fig. 10]



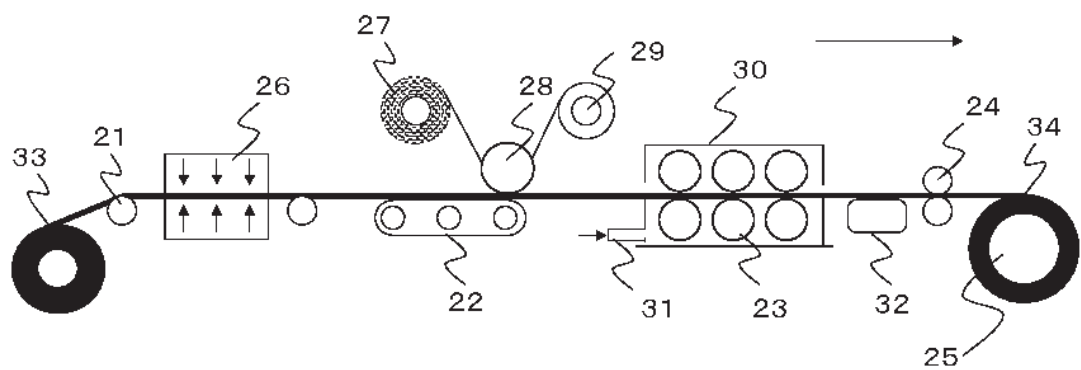
[Fig. 11]



[Fig. 12]



[Fig. 13]



[Fig. 14]

