

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 694**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

B29C 70/20 (2006.01)

B29B 11/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.02.2008 PCT/JP2008/053014**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2008 WO08114573**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2008 E 08711788 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 2138530**

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

30 Prioridad:

20.03.2007 JP 2007072399

22.03.2007 JP 2007074251

22.03.2007 JP 2007074253

22.03.2007 JP 2007074254

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.07.2017

73 Titular/es:

**TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, NIHONBASHI-MUROMACHI 2-CHOME
CHUO-KU, TOKYO 103-8666, JP**

72 Inventor/es:

**HONMA, MASATO;
HONDA, SHIRO;
HORIUCHI, SHUNSUKE y
YAMAUCHI, KOJI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 624 694 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, preimpregnado, material compuesto reforzado con fibras y proceso para la producción de un material de base de moldeo reforzado con fibras

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un material de moldeo de resina termoplástica reforzado con fibras largas, un preimpregnado que es útil para obtener un material compuesto reforzado con fibras de alto rendimiento, un material compuesto reforzado con fibras que utiliza el mismo que es adecuado para aplicaciones en el sector aeroespacial y de la industria en general y un método para producir un sustrato de moldeo reforzado con fibras.

10

Antecedentes de la técnica

Se conoce una amplia variedad de configuraciones, tales como preimpregnados termoplásticos, hilos o esteras de vidrio (GMT) como materiales de moldeo que comprenden haces de fibras de refuerzo continuo y resina termoplástica como matrices. Tales materiales de moldeo se caracterizan porque el moldeo es fácil debido a una característica de una resina termoplástica, está libre de una carga de almacenamiento a diferencia de una resina termoestable, la dureza del producto moldeado resultante es alta y su eficiencia de reciclado es excelente. En particular, los materiales de moldeo que se han procesado en forma de gránulos se pueden aplicar para técnicas de moldeo que son excelentes en eficiencia económica y productividad, tales como moldeo por inyección o moldeo por estampación. Por lo tanto, tales materiales son útiles como materiales industriales.

15

20

Con el fin de impregnar una resina termoplástica en un haz de fibras de refuerzo continuas durante un proceso de producción de material de moldeo, sin embargo, dicho material es problemático en términos de eficiencia económica y productividad. Así, sus aplicaciones no están muy extendidas en la actualidad. Por ejemplo, es bien conocido que la impregnación de una resina en un haz de fibras de refuerzo se haga más difícil a medida que la viscosidad en el estado fundido de la resina se hace alta. En particular, una resina termoplástica que tiene excelentes propiedades dinámicas, tales como tenacidad o ductilidad, es un polímero, que tiene una viscosidad más alta que una resina termoestable y requiere una temperatura de proceso más alta. Así, dicho material era inadecuado para producir un material de moldeo fácilmente con buena productividad.

25

30

Cuando se usa una resina termoplástica de bajo peso molecular, es decir de baja viscosidad, como una resina de matriz debido a una facilidad de impregnación, desventajosamente, las propiedades dinámicas del producto moldeado resultante se deteriorarán significativamente. Se divulga un material de moldeo que comprende un material compuesto de un polímero termoplástico de bajo peso molecular y fibras de refuerzo continuas y una resina termoplástica de alto peso molecular en contacto con la misma (por ejemplo, Publicación de patente JP (kokai) N.º H10-138379 A (1998)).

35

Este material de moldeo implica el uso de un compuesto de bajo peso molecular para impregnar en un haz de fibras de refuerzo continuas y un compuesto de alto peso molecular como una resina de matriz. Por lo tanto, dicho material de moldeo es satisfactorio en términos de eficiencia económica, productividad y propiedades dinámicas. Cuando este material de moldeo se somete a moldeo por inyección, dicho material se mezcla fácilmente con una resina de matriz al mismo tiempo que minimiza el daño en las fibras de refuerzo en el momento de la plastificación del material durante el moldeo. De este modo, se puede producir un producto moldeado que sea excelente en dispersión de fibras. Por consiguiente, el producto moldeado resultante puede tener fibras de refuerzo más largas que los productos moldeados convencionales y tal producto moldeado puede tener propiedades dinámicas satisfactorias y una excelente calidad en cuanto al aspecto.

40

45

En los últimos años, sin embargo, un material compuesto reforzado con fibras ha llamado mucho la atención, sus aplicaciones se hacen más extensas y especializadas, se ha deseado un material de moldeo que sea excelente en el rendimiento de moldeo, manejabilidad y propiedades dinámicas del producto moldeado resultante y se requiere una mayor eficiencia económica y productividad a nivel industrial. Por ello, se ha requerido una amplia variedad de desarrollo técnico. Por ejemplo, se ha de mejorar el rendimiento de impregnación de un compuesto de bajo peso molecular para reducir la carga operativa, se debe sugerir un material de moldeo que tenga mayor resistencia térmica, debe mejorarse la dispersión de fibras en el momento del moldeo para aumentar aún más la longitud de la fibra para mejorar las propiedades dinámicas y además debe mejorarse el aspecto de la superficie.

50

55

En tales circunstancias, desventajosamente, una resina termoplástica de bajo peso molecular experimenta una pirólisis a una temperatura de procesamiento en el proceso de moldeo, la resina genera un gas de pirólisis, que a su vez contamina el ambiente y un gas de pirólisis se convierte en vacío en el producto moldeado y deteriora las propiedades dinámicas. En consecuencia, se ha esperado el desarrollo de un material moldeado que tenga una excelente resistencia térmica y que no cause contaminación ambiental en torno al equipo de moldeo.

60

Un material compuesto reforzado con fibras que comprende una fibra de refuerzo y una resina de matriz que es ligera y es capaz de producir excelentes propiedades de resistencia. Además, se puede conseguir una resistencia

65

arbitraria mediante la regulación de la orientación de las fibras. Por lo tanto, dicho material es ampliamente utilizado para aplicaciones deportivas, tales como palos de golf y cañas de pescar, aplicaciones aeroespaciales, tales como partes de aviones y partes de satélite y aplicaciones industriales generales, tales como automóviles, barcos y buques, bastidores de equipos eléctricos/electrónicos, partes de robots, molinos de viento, tanques, bañeras y cascos. Cuando se produce un material compuesto reforzado con fibras, se lleva a cabo generalmente un método que implica el uso de materiales preimpregnados que comprenden cada uno una fibra de refuerzo, que ha sido impregnada previamente con una resina de matriz, como un sustrato intermedio para preparar un laminado preimpregnado, porque dicho método es generalmente fácil para mejorar un contenido de fibra y es relativamente fácil de llevar a cabo. Como resina de matriz a impregnar en una fibra de refuerzo en un preimpregnado, a menudo se utilizan resinas termoestables, tales como resina de poliéster insaturado, resina de éster de vinilo o resina epoxi, debido a la facilidad de impregnación en un haz de fibras. La resina termoestable se convierte en un polímero insoluble e infundible que tiene una estructura de red tridimensional mediante curado y tal polímero es difícil de reciclar y su eliminación se hace más complicada.

Varias resinas, tales como polietileno, poliéster, poliamida o policarbonato, se usan como resinas de matriz termoplástica para preimpregnados. En el caso de aplicaciones aeroespaciales o similares que requieran un alto rendimiento, se utiliza preferiblemente poliéter éter cetona, polieterimida, poli(sulfuro de fenileno) o similares que es excelente en términos de resistencia térmica, resistencia química y propiedades mecánicas. Es particularmente preferible el uso de poli(sulfuros de arileno), tales como poli(sulfuro de fenileno).

Sin embargo, el peso molecular de dicha resina termoplástica, preimpregnada, es mayor que el de una resina termoestable durante el proceso de producción en el que un haz de fibras se impregna con una resina de matriz. Por lo tanto, el procesamiento de dicha resina termoplástica necesita ser llevado a cabo a alta temperatura y alta presión, y la producción de preimpregnados que tienen un alto contenido de fibra es difícil. Además, los preimpregnados producidos a menudo no se impregnan y las propiedades mecánicas no son satisfactorias.

Con el fin de superar tales inconvenientes, se conocen un método para preparar preimpregnados en el que se prepara una suspensión de sulfuros de poliarileno en un medio de dispersión para facilitar su impregnación en una estera de fibra de vidrio (por ejemplo, Publicación de patente JP (kokai) N.º H5-39371 A (1993)) y un método para preparar una lámina de un poli(sulfuro de arileno) que tiene un peso molecular relativamente bajo y laminar el mismo con un sustrato de fibra para preparar un laminado sin un preimpregnado (por ejemplo, Publicación de patente JP (kokai) N.º H9-25346 A (1997)). El primer método, sin embargo, requiere equipo y tiempo para eliminar un medio de dispersión. Además, es difícil eliminar completamente el medio de dispersión, y las propiedades mecánicas resultarían desafortunadamente insatisfactorias debido a los huecos resultantes de la evaporación del medio de dispersión en el momento de la laminación. Además, este último método requiere que el moldeo se lleve a cabo a alta temperatura y alta presión y las propiedades mecánicas resultarían desventajosamente insatisfactorias debido a una impregnación insuficiente.

Un material compuesto reforzado con fibras que comprende un haz de fibras de refuerzo continuas y una resina de matriz tiene peso ligero y excelentes propiedades dinámicas. Este material se utiliza ampliamente para aplicaciones deportivas, aplicaciones aeroespaciales y aplicaciones industriales en general. En particular, un 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 los de los materiales metálicos, y la cantidad de los mismos utilizados está aumentando principalmente para aplicaciones aeroespaciales. Hasta la fecha, se ha utilizado preferiblemente una resina termoestable como resina de matriz debido a su buena impregnación en un haz de fibras de refuerzo. Una resina termoplástica tiene un alto peso molecular y una viscosidad más alta que la de una resina termoestable y su procesamiento debe llevarse a cabo a una temperatura de procesamiento más alta. Por consiguiente, una resina termoplástica no era adecuada para producir fácilmente un sustrato de moldeo reforzado con fibras con buena productividad.

En los últimos años, sin embargo, un material compuesto que comprende una resina termoplástica como resina de matriz es efectivo para acortar el tiempo de moldeo, el producto moldeado resultante de éste es ventajoso para el reciclado y post-procesabilidad, tal como adhesión en caliente o corrección por calor. Por lo tanto, dicho material compuesto ha llamado la atención en diversas aplicaciones. Entre las resinas termoplásticas, el poli(sulfuro de arileno) tiene un alto módulo de elasticidad, alta resistencia térmica y excelente fluidez. Desde el punto de vista de la mejora de las propiedades dinámicas de los productos moldeados, dicho material compuesto se puede utilizar preferiblemente como un material compuesto reforzado con fibras. Por lo tanto, se ha esperado un método para producir un sustrato de moldeo reforzado con fibras que comprende un haz de fibras de refuerzo continuas y poli(sulfuro de arileno) de una manera más rentable y productiva.

Como método para producir un sustrato de moldeo reforzado con fibras que comprende un haz de fibras de refuerzo continuas y una resina termoplástica, se propone por ejemplo, un método que comprende colocar películas de resina termoplástica cristalina sobre la superficie y la superficie opuesta de un haz de fibras de refuerzo de tipo lámina y aplicar una presión de 5 a 30 kg/cm² (aproximadamente 0,5 a 3 MPa) a una temperatura que es 150 °C más alta que un punto de fusión de la resina para impregnar la resina termoplástica en el haz de fibras de refuerzo (véase la Publicación de patente JP (kokai) N.º H8-118489 A (1996)). En este método, sin embargo, la impregnación de la

resina termoplástica necesita ser llevada a cabo a una temperatura rigurosa. Esto desventajosamente provoca la pirólisis de la resina y las propiedades del producto moldeado no pueden ser llevadas a un nivel satisfactorio. Por lo tanto, es difícil producir un sustrato de moldeo de una manera rentable y productiva.

5 Con el fin de impregnar fácilmente la resina termoplástica en un haz de fibras de refuerzo continuas, se propone un método para producir un material de moldeo que comprende primero impregnar una resina termoplástica de bajo peso molecular en fibra e integrar la fibra con una resina termoplástica de alto peso molecular (véase Publicación de patente JP (kokai) N.º H10-138379 A (1998)), correspondiente al documento EP872521. De acuerdo con este método, el rendimiento de impregnación puede ser satisfactorio con el uso de una resina termoplástica de bajo peso molecular. Sin embargo, la manejabilidad del material de moldeo es desgraciadamente insuficiente y es difícil llevar las propiedades del producto moldeado a un nivel satisfactorio.

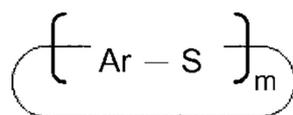
10 Por lo tanto, todavía no se ha propuesto satisfactoriamente un método para producir un sustrato de moldeo reforzado con fibras que comprende poli(sulfuro de arileno) impregnado en un haz de fibras de refuerzo continuas de una manera simple y productiva. Las composiciones de poli(sulfuro de arileno) para artículos de moldeo se divulgan en el documento US5049446. El documento US4680224 también se refiere a artículos conformados de material de hebras de fibras continuas en una matriz de poli(sulfuro de arileno). Los oligómeros cíclicos de poli(aril éter) y los métodos para su polimerización se describen también en el documento EP041357. El documento EP041357, en un ejemplo, describe la preparación de un material de moldeo en el cual un tejido de fibra de carbono se impregna con una mezcla de fenileno-éter-sulfona cíclica. Este tejido es diferente del haz de fibras de refuerzo continuas descrito en la presente memoria.

15 La presente invención pretende superar los inconvenientes antes descritos de las técnicas convencionales. Por consiguiente, la presente invención está destinada a proporcionar un material de moldeo que comprende un haz de fibras de refuerzo continuas y resina termoplástica, teniendo el uso de resina termoplástica unas excelentes propiedades de impregnación en el haz de fibras de refuerzo, de manera que el material moldeado resultante está libre de deterioro, con eficiencia económica y productividad en el momento de su producción y el material de moldeo puede producir fácilmente un producto moldeado que tiene fibras reforzadas dispersadas satisfactoriamente en el producto moldeado en el momento del moldeo por inyección y que tiene excelente fluidez y manejabilidad y propiedades dinámicas suficientes. Con el uso de una resina termoplástica que puede satisfacer tanto las condiciones de impregnación como las bajas propiedades de gas, la presente invención pretende además proporcionar un material de moldeo que pueda producir fácilmente un producto moldeado que tenga fibras reforzadas satisfactoriamente dispersadas en el producto moldeado en el momento del moldeo por inyección y que tenga una excelente resistencia al calor y propiedades dinámicas, sin contaminar el medio ambiente.

20 Con el fin de superar los inconvenientes antes descritos, la presente invención proporciona los siguientes artículos 1 a 10, y como se define en las reivindicaciones adjuntas.

- 25 (1) Un material de moldeo que comprende:
- 30 (i) de 1 a 50 % en peso de un haz de fibras de refuerzo continuas (A);
 - (ii) de 0,1 a 10 % en peso de un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) que comprende al menos 50 % en peso de poli(sulfuro de arileno) cíclico y que tiene un peso molecular promedio en peso inferior a 10.000, o un poli(sulfuro de arileno) (B') que tiene un peso molecular promedio en peso de 10.000 o superior, estando el grado de dispersión representado por el peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número de 2,5 o menor y obtenido calentando un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) que comprende al menos 50 % en peso de un poli(sulfuro de arileno) cíclico representado por la fórmula (a):

[Fórmula química 1]



(a),

50 en la que Ar representa un grupo arileno y m es 2 a 50 y que tiene un peso molecular promedio en peso inferior a 10.000 y

- (iii) de 40 a 98,9 % en peso de resina termoplástica (C),

55 en la que el componente (C) se adhiere a un material compuesto del componente (A) y del componente (B) o (B') y en el que:

cuando (B) está presente, el peso molecular de la resina termoplástica (C) es 10.000 o superior y cuando (B') está presente y (C) es una resina de poli(sulfuro de fenileno), entonces (C) no es un componente (B').

(2) El material de moldeo de acuerdo con (1), en el que el punto de fusión del componente (B) es de 100 °C a 250 °C.

(3) El material de moldeo de acuerdo con (1), en el que una disminución del peso del componente (B') cuando se calienta satisface la condición representada por la ecuación siguiente:

5

$$\Delta W_r = (W_1 - W_2)/W_1 \times 100 \leq 0,18(\%)$$

en la que ΔW_r representa un porcentaje de disminución de peso (%), que se determina basándose en el peso de la muestra (W2) a 330 °C con respecto al peso de la muestra (W1) a 100 °C cuando se realiza un análisis termogravimétrico a presión normal y en una atmósfera no oxidante desde 50 °C hasta una temperatura arbitraria de 330 °C o superior a una velocidad de aumento de temperatura de 20 °C/min.

10

(4) El material de moldeo de acuerdo con cualquiera de (1) a (3), en el que el componente (A) comprende al menos 10.000 monofilamentos de fibra de carbono.

15

(5) El material de moldeo de acuerdo con cualquiera de (1), (2) y (4), en el que el componente (ii) es el componente (B) y el componente (C) es al menos un componente seleccionado entre resina de poliamida, resina de poliéster y resina de poli(sulfuro de fenileno).

20

(6) El material de moldeo de acuerdo con cualquiera de (1), (3) y (4), en el que el componente (ii) es el componente (B') y el componente (C) es al menos un componente seleccionado entre resina de poliamida, resina de polieterimida, resina de poliamida imida, resina de poliéter éter cetona y resina de poli(sulfuro de fenileno).

(7) El material de moldeo de acuerdo con cualquiera de (1) a (6), en el que el componente (A) está dispuesto sustancialmente paralelo a la dirección del centro del eje y la longitud del componente (A) es sustancialmente la misma que la del material de moldeo.

25

(8) El material de moldeo de acuerdo con (7), en el que el material compuesto del componente (A) y el componente (B) o (B') tiene una estructura de núcleo y el componente (C) rodea al material compuesto para formar una estructura de núcleo-cubierta.

(9) El material de moldeo de acuerdo con (8), en el que la forma del material de moldeo es un gránulo de fibras largas.

(10) El material de moldeo de acuerdo con cualquiera de (1) a (9), en el que la longitud es de 1 mm a 50 mm.

30 Efectos de la invención

El material de moldeo de la presente invención implica el uso de un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B), como componente (ii), que comprende al menos 50 % en peso de poli(sulfuro de arileno) cíclico y que tiene un peso molecular medio inferior a 10.000. Este material puede aumentar aún más la eficiencia económica y la productividad del producto moldeado resultante. Además, se puede producir fácilmente un producto moldeado que presente una dispersión satisfactoria de la fibra de refuerzo en el producto moldeado en el momento del moldeo por inyección y que tenga excelentes propiedades dinámicas.

35

El material de moldeo de la presente invención implica el uso de poli(sulfuro de arileno) (B'), como componente (ii), que tiene el peso molecular promedio en peso de 10.000 o mayor y el grado de dispersión representado por el peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número de 2,5 o menos. Este material puede producir fácilmente un producto moldeado que presenta una dispersión satisfactoria de la fibra de refuerzo en el producto moldeado en el momento del moldeo por inyección y que tiene una excelente resistencia térmica y excelentes propiedades dinámicas sin contaminar el medio ambiente.

45

Mejores modos para llevar a cabo la invención

El material de moldeo de la presente invención está constituido por un haz de fibras de refuerzo continuas (A), un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) o poli(sulfuro de arileno) (B') y una resina termoplástica (C).

50

Cuando se usa un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) para el material de moldeo de la presente invención, la dispersión de la fibra de refuerzo en el producto moldeado puede ser satisfactoria en el momento del moldeo por inyección y puede ser producido fácilmente un producto moldeado que tenga excelente fluidez y manejabilidad y propiedades dinámicas satisfactorias.

55

Cuando se usa un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) para el material de moldeo de la presente invención, la dispersión de la fibra de refuerzo en el producto moldeado puede ser satisfactoria en el momento del moldeo por inyección y puede ser producido fácilmente un producto moldeado que tenga una fluidez, manejabilidad, termorresistencia y propiedades dinámicas satisfactorias sin contaminar el medio ambiente.

60

En primer lugar se describen los componentes.

La fibra de refuerzo que se puede usar en la presente invención no está particularmente limitada. Ejemplos de la misma incluyen, pero no se limitan a, fibra de carbono, fibra de vidrio, fibra de aramida, fibra de boro, fibra de

alúmina, fibra mineral y fibra de carburo de silicio. Se pueden usar dos o más tipos de tales fibras en combinación.

Una fibra de carbono es excelente en términos de resistencia específica y rigidez específica y, por lo tanto, es particularmente preferible con el fin de mejorar las propiedades dinámicas del producto moldeado. Con el fin de obtener un producto moldeado que tenga peso ligero, alta resistencia y un alto módulo de elasticidad, es preferible el uso de una fibra de carbono y es particularmente preferible el uso de una fibra de carbono que tenga un módulo elástico de tracción de 200 a 700 GPa. Además, una fibra de carbono o una fibra de refuerzo revestida de metal tiene una conductividad eléctrica elevada. Así, dicha fibra tiene los efectos de potenciar la conductividad eléctrica del producto moldeado. El uso de dicha fibra es particularmente preferible para una carcasa de un equipo electrónico que requiere, por ejemplo, propiedades de blindaje electromagnético.

De acuerdo con una realización más preferible de una fibra de carbono, la cantidad de grupos funcionales de superficie (O/C), que es la relación entre átomos de oxígeno (O) y carbono (C) sobre la superficie de la fibra determinada por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, está entre 0,05 y 0,4. Cuanto mayor es el valor O/C, mayor es la cantidad de grupos funcionales en la superficie de la fibra de carbono. Esto puede aumentar la adhesión de la fibra a la resina de matriz. Sin embargo, si el valor de O/C es excesivamente alto, la estructura cristalina de la superficie de la fibra de carbono puede estar arruinada. Cuando el valor O/C está dentro de un intervalo preferible, se puede obtener un producto moldeado que tenga propiedades dinámicas perfectamente equilibradas.

La cantidad de grupos funcionales de superficie (O/C) se determina mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X de la siguiente manera. Primeramente se elimina un agente de encolado o similar de la fibra de carbono con el uso de un disolvente, se corta la fibra de carbono y se dispersan y se disponen los resultantes sobre el soporte de muestra de cobre. A continuación, la espectroscopia se realiza con el ángulo de emisión de electrones establecido a 90 °, con el uso de $MgK_{\alpha 1,2}$ como la fuente de rayos X y manteniendo el interior de la cámara de muestras a 1×10^{-8} Torr. Como compensación de los picos que acompañan a la carga electrostática durante la medición, el valor de la energía cinética del pico principal C1S (K.E.) se compara primero con 969 eV. El área del pico C1S se determina trazando una línea de base lineal en el intervalo de 958 a 972 eV como K.E. El área del pico O1S se determina trazando una línea de base lineal en el intervalo de 714 a 726 eV como K.E. La cantidad de grupos funcionales superficiales (O/C) se expresa como una relación atómica calculada usando el factor de sensibilidad relativa exclusivo del aparato basado en la relación entre el área del pico O1S y el área del pico C1S.

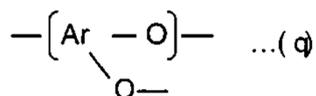
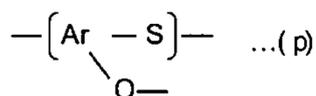
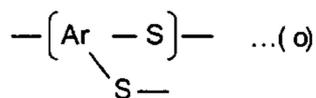
Un haz de fibras de refuerzo resulta más ventajoso en términos de eficiencia económica a medida que aumenta el número de monofilamentos de fibras de refuerzo. Así, el número de monofilamentos es preferiblemente 10.000 o mayor. A medida que los monofilamentos de fibra de refuerzo aumentan, sin embargo, la impregnación de la resina de matriz tiende a deteriorarse. Cuando se utiliza un haz de fibras de carbono como un haz de fibras de refuerzo, el número de monofilamentos está más preferiblemente entre 15.000 y 100.000, y particularmente preferiblemente entre 20.000 y 50.000, con el fin de conseguir una eficiencia económica y propiedades de impregnación satisfactorias. En particular, los efectos de la presente invención, es decir, una impregnación excelente de resina termoplástica en el momento de la producción de un material de moldeo y una dispersión satisfactoria de las fibras de refuerzo en el producto moldeado en el momento del moldeo por inyección, pueden adaptarse a un haz de fibras de refuerzo que tenga un mayor número de fibras.

Además, se puede usar un agente de encolado además del componente (B) o (B') de la presente invención con el fin de agrupar monofilamentos al haz de fibras de refuerzo. Mediante la adhesión del agente de encolado al haz de fibras de refuerzo, se puede mejorar la manejabilidad de la fibra de refuerzo en el momento del transporte o la capacidad de procesamiento en el momento de la producción del material de moldeo. Dentro del alcance de la presente invención, se pueden usar agentes de encolado convencionales, tales como resina epoxi, resina de uretano, resina acrílica, o diversos tipos de resinas termoplásticas, solos o en combinaciones de dos o más.

La expresión "haz de fibras de refuerzo continuas (A)" que se usa para el material de moldeo de la presente invención se refiere a que un haz de fibras de refuerzo que comprende monofilamentos dispuestos unidireccionalmente es continuo en la dirección longitudinal. Todos los monofilamentos del haz de fibras de refuerzo no son necesariamente continuos a lo largo de toda la longitud y algunos monofilamentos pueden estar separados en el centro. Ejemplos de dicho haz de fibras de refuerzo continuas incluyen haces de fibras unidireccionales, bidireccionales y multidireccionales. El uso de haces de fibras unidireccionales es más preferible desde el punto de vista de la productividad en el momento de la producción del material de moldeo.

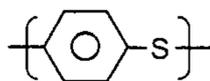
El prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) que se utiliza en la presente invención comprende al menos un 50 % en peso de poli(sulfuro de arileno) cíclico y tiene un peso molecular promedio en peso inferior a 10.000. La expresión "poli(sulfuro de arileno) cíclico" utilizada en la presente memoria se refiere a un compuesto cíclico que comprende, como unidad constitucional principal, una unidad repetida representada por la fórmula: -Ar-S)- (en la que Ar representa un grupo arileno). Por ejemplo, es preferiblemente un compuesto representado por la fórmula (a) siguiente que tiene 80 % en peso (o % en moles) o más, más preferiblemente 90 % en peso (o % en moles) o más y además preferiblemente 95 % (o % en moles) o más de dicha unidad repetida. Ar puede ser una unidad representada por la fórmula de cualquiera de (b) a (1) a continuación, siendo la fórmula (b) particularmente preferible.

[Fórmula química 3]



El poli(sulfuro de arileno) cíclico puede comprender una unidad repetida representada por cualquiera de las fórmulas (b) a (1) al azar o como un bloque o una mezcla de los mismos. Ejemplos representativos de los mismos incluyen un homopolímero o copolímero cíclico que comprende la unidad repetida representada por cualquiera de las fórmulas (b), (c), (g) a (1), poli(sulfona sulfuro de fenileno) cíclica (fórmula (e)), poli(cetona de sulfuro de polifenilo) cíclica (fórmula (d)), poli(éter de sulfuro de fenileno) cíclico (fórmula (f)), un copolímero aleatorio cíclico o copolímero de bloques cíclico que comprende cualquiera de los mismos y una mezcla de cualquiera de los mismos. Un ejemplo de poli(sulfuro de fenileno) cíclico particularmente preferible (en lo sucesivo abreviado como "PPS cíclico") es un compuesto cíclico que comprende como componente principal la unidad repetida $-(\text{Ar-S})-$, que está representada en un 80 % en peso (o % en moles) o más, y particularmente 90 % en peso (o % en moles) o más de la unidad de sulfuro de p-fenileno representada por la fórmula siguiente.

[Fórmula química 4]



El número de unidades repetidas, m , en la fórmula (a) de poli(sulfuro de arileno) cíclico no está particularmente limitado. Por ejemplo, dicho número es preferiblemente de 2 a 50, más preferiblemente de 2 a 25 y, además, preferiblemente de 3 a 20. Cuando m es mayor que 50, la temperatura de disolución o de fusión (es decir, una temperatura de fusión y una temperatura de disolución, lo mismo se aplica en lo sucesivo) del poli(sulfuro de arileno) cíclico se hace más alta, y esto puede dificultar la impregnación en el sustrato de fibra de refuerzo.

El poli(sulfuro de arileno) cíclico puede ser un compuesto único que tiene un único número de unidades repetidas o una mezcla de sulfuros de poliarileno cíclicos que tienen un número diferente de unidades repetidas. Una mezcla de sulfuros de poliarileno cíclicos que tienen diferentes números de unidades repetidas tiende a tener una temperatura de disolución o de fusión más baja que un compuesto único que tiene un único número de unidades repetidas. Por lo tanto, la mezcla es preferible facilitar la impregnación en el sustrato de fibra de refuerzo.

En la presente invención, los componentes distintos del poli(sulfuro de arileno) cíclico en el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) son particularmente preferiblemente oligómeros de poli(sulfuro de arileno) lineales. La expresión "oligómeros de poli(sulfuro de arileno) lineales" utilizada en la presente memoria se refiere a un homooligómero o co-oligómero que tiene como componente principal una unidad repetida representada por $-(\text{Ar-S})-$ y que comprende preferiblemente 80 % en moles o más de dicha unidad repetida. Ar puede ser la unidad representada por cualquiera de las fórmulas (b) a (1) anteriores y la unidad representada por la fórmula (b) es particularmente preferible. Siempre que el oligómero de poli(sulfuro de arileno) lineal comprenda tal unidad repetida como una unidad constitucional principal, se puede incluir una cantidad menor de una unidad ramificada o reticulada representada, por ejemplo, por cualquiera de las fórmulas (o) a (q) siguientes. La cantidad de dicha unidad ramificada o reticulada a copolimerizar es preferiblemente de 0 % a 1 % en moles con relación a un mol de la unidad $-(\text{Ar-S})-$. El oligómero de poli(sulfuro de arileno) lineal puede ser un copolímero aleatorio, un copolímero de bloques o una mezcla de los mismos que contenga dicha unidad repetida.

Ejemplos representativos de los mismos incluyen un oligómero de poli(sulfuro de fenileno), un oligómero de poli(sulfona de sulfuro de fenileno), un oligómero de poli(cetona de sulfuro de fenileno), un oligómero de poli(éter de sulfuro de fenileno), un copolímero aleatorio o de bloques de los mismos y una mezcla de los mismos. Un ejemplo de un oligómero de poli(sulfuro de arileno) lineal particularmente preferible es un oligómero de poli(sulfuro de fenileno) lineal que comprende 80 % en moles o más y particularmente 90 % en moles o más unidades de sulfuro de p-fenileno como una unidad constitutiva polimérica principal.

En la presente invención, el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) comprende al menos 50 % en peso de poli(sulfuro de arileno) cíclico y comprende preferiblemente 70 % en peso o más, más preferiblemente 80 % en peso o más y además preferiblemente 90 % en peso o más de poli(sulfuro de arileno) cíclico. El límite superior del contenido de poli(sulfuro de arileno) cíclico en el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) no está particularmente limitado y es, por ejemplo, 98 % en peso o inferior, y preferiblemente 95 % en peso o inferior. En general, es preferible un mayor peso de poli(sulfuro de arileno) cíclico en el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en términos de los efectos de aumentar la fluidez del material de moldeo.

En la presente invención, el límite superior del peso molecular del prepolímero de poli(sulfuro de arileno) es inferior a 10.000 en términos del peso molecular promedio en peso, y es preferiblemente de 5.000 o menos y, además, preferiblemente de 3.000 o menos. El límite inferior es preferiblemente de 300 o más en términos del peso molecular promedio en peso, es más preferiblemente de 400 o más, y además preferiblemente 500 o más. Si el peso molecular promedio en peso es 10.000 o mayor, la impregnación en el haz de fibras de refuerzo puede ser insuficiente, lo que a su vez puede dar como resultado una productividad deteriorada y una manejabilidad reducida debido a la reducción del haz de fibras de refuerzo del material de moldeo. El peso molecular promedio en peso se puede determinar a través, por ejemplo, cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) equipada con un detector del índice de refracción diferencial.

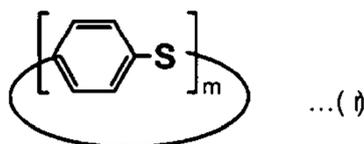
El punto de fusión del prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) usado para el material de moldeo de la presente invención es preferiblemente de 100 °C a 250 °C, más preferiblemente de 130 °C a 230 °C y lo más preferiblemente de 150 °C a 230 °C, desde el punto de vista de la moldeabilidad del material de moldeo.

El punto de fusión dentro de tal intervalo permite la manipulación del prepolímero (B) en una forma sólida a temperatura ambiente y un material compuesto del mismo con un haz de fibras de refuerzo continuas (A) se puede preparar con el uso de tintes de impregnación convencionales, máquinas de recubrimiento, máquinas de aplicación de película o similares, sin necesidad de una temperatura de procesamiento rigurosa.

Un ejemplo de poli(sulfuro de arileno) cíclico se describe en detalle con referencia al poli(sulfuro de fenileno) cíclico, aunque la presente invención no está limitada al mismo.

[0044] El compuesto de poli(sulfuro de fenileno) cíclico de la presente invención es el compuesto de poli(sulfuro de fenileno) cíclico representado por la fórmula (r) siguiente y m puede ser una mezcla de 4 a 20:

[Fórmula química 5]



en la que m es un número entero de 4 a 20 y m puede ser una mezcla de 4 a 20.

En la fórmula, el número de unidades repetidas, m, es un número entero de 4 a 20, es preferiblemente de 4 a 15 y más preferiblemente de 4 a 12.

El poli(sulfuro de fenileno) cíclico simple que tiene un solo "m" se obtiene como un cristal, aunque la facilidad de cristalización difiere entre los poli(sulfuro de fenileno) cíclicos simples que tienen un número diferente de "m". Así, un punto de fusión tiende a ser alto. En el caso de una mezcla que tiene diferentes "m", un punto de fusión se reduce significativamente, en comparación con un poli(sulfuro de fenileno) cíclico simple y se puede reducir una temperatura de proceso para la fusión. Además, el compuesto de poli(sulfuro de fenileno) cíclico (una mezcla que tiene m de 4 a 20) se puede incorporar en resina cristalina, de manera que se puede conseguir una mejor fluidez y cristalización en el momento del moldeo por inyección (es decir, el objeto de la presente invención). Esto indica que los productos moldeados de la presente invención se pueden obtener fácilmente a temperaturas más bajas. Puesto que la temperatura de fusión de un poli(sulfuro de fenileno) cíclico simple (es decir, ciclohexa(sulfuro de p-fenileno) que tiene m de 6 es tan alta como 348 °C, por ejemplo, la temperatura de procesamiento puede elevarse a un nivel excesivamente alto para convertir el simple en un estado fundido o el poli(sulfuro de fenileno) cíclico puede disolverse en un disolvente, cuando se prepara un compuesto con un haz de fibras de refuerzo continuas (A).

Debido a tales características del compuesto de poli(sulfuro de fenileno) cíclico, los compuestos de poli(sulfuro de fenileno) cíclico usados en la presente invención son preferiblemente los compuestos de poli(sulfuro de fenileno) cíclico que tienen diferentes números de m, desde el punto de vista de su productividad, moldeabilidad y características de cristalización mejoradas.

El contenido de poli(sulfuro de fenileno) cíclico que tiene m de 6 es preferiblemente menor que 50 % en peso, con respecto al compuesto de poli(sulfuro de fenileno) cíclico (una mezcla de poli(sulfuros de fenileno) que tienen diferentes números de m (es decir, heterogéneos)). Además, preferiblemente es menos del 10 % en peso (es decir, el poli(sulfuro de fenileno) simple cíclico que tiene m de 6 (peso)/los compuestos de poli(sulfuro de fenileno) cíclico (peso) x 100). El contenido del poli(sulfuro de fenileno) simple cíclico que tiene m de 6 en la mezcla de poli(sulfuro de fenileno) cíclico se puede determinar de la siguiente manera. Es decir, el contenido puede determinarse como la relación entre el área del pico atribuible al poli(sulfuro de fenileno) cíclico simple que tiene m de 6 con relación a todo el área del pico atribuible a un compuesto que tiene una estructura de poli(sulfuro de fenileno) cuando la mezcla de poli(sulfuro de fenileno) cíclico es sometida a cromatografía líquida de alto rendimiento equipada con un detector UV para la división de componentes. La expresión "compuesto que tiene una estructura de poli(sulfuro de fenileno)" utilizada en la presente memoria se refiere a un compuesto que tiene al menos una estructura de sulfuro de fenileno. Ejemplos de los mismos incluyen el compuesto poli(sulfuro de fenileno) cíclico, poli(sulfuro de fenileno) lineal y un compuesto que tiene una estructura distinta del sulfuro de fenileno en su parte (por ejemplo, en el extremo). Las cualidades de los picos divididos mediante cromatografía líquida de alto rendimiento se pueden analizar fraccionando los picos mediante cromatografía líquida preparativa y realizando análisis espectral de absorción mediante espectroscopia de absorción infrarroja o análisis de masas.

En la presente invención, el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se puede obtener, por ejemplo, mediante el siguiente método.

(1) Un método para calentar una mezcla que comprende al menos un compuesto aromático polihalogenado, un agente de sulfuración y un disolvente polar orgánico para generar una resina de poli(sulfuro de arileno) mediante polimerización, preparar una mezcla que comprende una resina de poli(sulfuro de arileno) granular separada a través de un tamiz de malla 80 (apertura: 0,125 mm), un componente de poli(sulfuro de arileno) generado mediante polimerización distinta de la resina de poli(sulfuro de arileno) granular (dicho componente se denomina "oligómero de poli(sulfuro de arileno)"), un disolvente orgánico polar, agua y sal de haluro de metal alcalino, separar y recuperar el oligómero de poli(sulfuro de arileno) contenido en dicha mezcla y someter el oligómero de poli(sulfuro de arileno) recuperado a purificación para obtener el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) de interés.

(2) Un método para calentar una mezcla que comprende al menos un compuesto aromático polihalogenado, un agente de sulfuración y un disolvente polar orgánico para generar una resina de poli(sulfuro de arileno) mediante polimerización, eliminar un disolvente orgánico polar mediante una técnica convencional después de completar la polimerización, preparar una mezcla que comprende resina de poli(sulfuro de arileno), agua y sales de haluro de metal alcalino, someter la mezcla a purificación mediante una técnica convencional para obtener una resina de poli(sulfuro de arileno) que comprende un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) y extraer la resina de poli(sulfuro de arileno) de interés con el uso de un disolvente que no disuelve sustancialmente la resina de poli(sulfuro de arileno) pero sí disuelve el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) para recuperar el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) de interés.

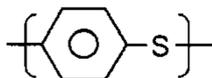
El poli(sulfuro de arileno) (B') utilizado en la presente invención comprende, como unidad constitucional principal, la unidad repetida representada por $-(Ar-S)-$ y es un homopolímero o copolímero que comprende preferiblemente 80 % en peso (o % en moles) o más, más preferiblemente 90 % en peso (o % en moles) o más, y más preferiblemente 95 % en peso (o % en moles) o más de dicha unidad repetida. Un ejemplo de Ar es una unidad representada por cualquiera de las fórmulas (b) a (l), y la unidad representada por la fórmula (b) es particularmente preferible.

Siempre que el poli(sulfuro de arileno) (B') comprenda dicha unidad repetida como una unidad constitucional principal, se puede incluir una cantidad menor de una unidad ramificada o reticulada representada, por ejemplo, por cualquiera de las fórmulas (o) a (q). La cantidad de dicha unidad ramificada o reticulada a copolimerizar es preferiblemente de 0 % a 1 % en moles con relación a un mol de la unidad $-(Ar-S)-$.

En la presente invención, el poli(sulfuro de arileno) (B') puede ser un copolímero aleatorio, un copolímero de bloques o una mezcla de los mismos que contenga dicha unidad repetida.

Ejemplos representativos de los mismos incluyen poli(sulfuro de fenileno), poli(sulfona de sulfuro de fenileno), poli(cetona de sulfuro de fenileno), poli(éter de sulfuro de fenileno), un copolímero aleatorio o de bloques de los mismos y una mezcla de los mismos. Un ejemplo de un poli(sulfuro de arileno) (B') particularmente preferible es el poli(sulfuro de fenileno) que comprende 80 % en peso o más y particularmente 90 % en peso o más de unidad de sulfuro de p-fenileno como una unidad constitucional principal de polímero representada por la fórmula (puede ser abreviado ocasionalmente como "PPS").

[Fórmula química 6]



El peso molecular del poli(sulfuro de arileno) (B') de la presente invención es 10.000 o más, preferiblemente 15.000 o más, y más preferiblemente 18.000 o más, en términos del peso molecular promedio en peso. Si el peso molecular promedio en peso es inferior a 10.000, un componente de bajo peso molecular puede provocar la reacción de pirólisis en el momento del moldeo a temperaturas más altas (por ejemplo, 360 °C), se puede generar gas de pirólisis y puede producirse contaminación ambiental en la proximidad de los equipos de moldeo. El límite superior del peso molecular promedio en peso no está particularmente limitado. Un ejemplo de un intervalo preferible es 1.000.000 o menos, más preferiblemente 500.000 o menos y además preferiblemente 200.000 o menos. Se puede alcanzar una alta procesabilidad de moldeo dentro de tales intervalos.

En la presente invención, la dispersión de la distribución del peso molecular del poli(sulfuro de arileno) (B'); es decir, el grado de dispersión representado por la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número (es decir, peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número) es 2,5 o menor, preferiblemente 2,3 o menor, más preferiblemente 2,1 o menor y además preferiblemente 2,0 o menor. A medida que el grado de dispersión se hace mayor, la cantidad de un componente de bajo peso molecular en el poli(sulfuro de arileno) tiende a hacerse mayor, lo que también puede causar la contaminación ambiental en las proximidades del equipo de moldeo. El peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número pueden determinarse por medio, por ejemplo, de cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) equipada con un detector de índice de refracción diferencial.

En la presente invención, la viscosidad en estado fundido del poli(sulfuro de arileno) (B') no está particularmente limitada. En general, la viscosidad en estado fundido es de 5 a 10.000 Pa.s (300 °C, velocidad de cizallamiento de 1.000/s) es un intervalo preferible, por ejemplo.

Es preferible que el poli(sulfuro de arileno) (B') de la presente invención no contenga sustancialmente halógeno distinto del cloro; es decir, flúor, bromo, yodo y astatina. Cuando el poli(sulfuro de arileno) (B') de la presente invención contiene cloro como halógeno, el poli(sulfuro de arileno) es estable en una región de temperatura general. Por tanto, una cantidad menor de cloro no afectaría significativamente a las propiedades dinámicas del poli(sulfuro de arileno) y el gas generado a partir del mismo no afectaría significativamente al cuerpo humano. Cuando el poli(sulfuro de arileno) contiene halógenos distintos del cloro, sus propiedades específicas pueden afectar negativamente al medio ambiente. La frase "... no contiene sustancialmente halógeno distinto del cloro ..." utilizada en la presente memoria se refiere, por ejemplo, a la condición en la que un polímero se somete a combustión, una solución que ha absorbido el gas de combustión está sometida a análisis cuantitativo mediante cromatografía iónica convencional u otros medios y la cantidad de halógenos distintos del cloro es inferior al límite de detección inferior. Cuando el poli(sulfuro de arileno) (B') de la presente invención contiene cloro como halógeno, la cantidad de cloro es preferiblemente 1 % en peso o menos, más preferiblemente 0,5 % en peso o menos y más preferiblemente 0,2 % en peso o menos por las mismas razones.

Con el fin de reducir el gas de pirólisis generado en el momento del moldeo, una disminución del peso del poli(sulfuro de arileno) (B') de la presente invención cuando se calienta satisface preferiblemente las condiciones representadas por la ecuación (1) siguiente:

$$\Delta W_r = (W_1 - W_2)/W_1 \times 100 \leq 0,18 (\%) \quad \dots(1)$$

en la que ΔW_r representa un porcentaje de disminución de peso (%), que se determina sobre la base del peso de la muestra (W2) a 330 °C con respecto al peso de la muestra (W1) a 100 °C al realizar el análisis termogravimétrico a la presión normal y en una atmósfera no oxidante desde 50 °C hasta una temperatura arbitraria de 330 °C o superior con una velocidad de aumento de la temperatura de 20 °C/min.

El valor ΔW_r del poli(sulfuro de arileno) (B') de la presente invención es generalmente 0,18 % o menos, preferiblemente 0,12 % o menos, más preferiblemente 0,10 % o menos y aún más preferiblemente 0,085 % o menos. Cuando el valor ΔW_r excede el 0,18 %, por ejemplo, la cantidad de gas generada cuando el miembro de resina reforzado con fibras se calienta debido a un incendio puede ser desventajosamente grande. El valor ΔW_r se puede determinar mediante un análisis termogravimétrico general y dicho análisis se lleva a cabo en una atmósfera no oxidante a una presión normal. El término "una atmósfera no oxidante" se refiere a una atmósfera que no incluye sustancialmente oxígeno; es decir, una atmósfera de gas inerte, tal como la atmósfera de nitrógeno, helio o argón.

El valor ΔW_r se determina mediante análisis termogravimétrico aumentando una temperatura de 50 °C hasta una temperatura arbitraria de 330 °C o superior a una velocidad de aumento de la temperatura de 20 °C/min. En la presente invención, la temperatura se mantiene a 50 °C durante 1 minuto y después se aumenta a una velocidad de aumento de la temperatura de 20 °C /min para realizar un análisis termogravimétrico.

En general, el grado de disminución de peso cuando se calienta la resina termoestable y la resina termoplástica tiende a aumentar a medida que se eleva la temperatura. Se sabe que tal tendencia también se aplica al poli(sulfuro de arileno). Teniendo en consideración tal tendencia, los presentes inventores analizaron minuciosamente la dependencia de la temperatura de la disminución de peso cuando se calienta el poli(sulfuro de arileno) (B') de la presente invención y el poli(sulfuro de arileno) conocido. Como resultado, descubrieron la correlación entre el porcentaje de disminución de peso y la temperatura, T, representada por las ecuaciones (2) y (3) siguientes, cuando el porcentaje de disminución de peso en el poli(sulfuro de arileno) se determinaría basándose en las condiciones de análisis termogravimétrico.

$$\Delta W_{r1} = \Delta W_{t1} - (1,0 \times 10^{-3} \times T1) \dots(2)$$

$$\Delta W_{r2} = \Delta W_{t2} + (1,0 \times 10^{-3} \times T2) \dots(3)$$

En la ecuación (2), el valor ΔW_{t1} representa un porcentaje de disminución de peso (%), que se determina por la ecuación (1)' siguiente basándose en una diferencia en el peso de la muestra (W_{t1}) a una temperatura arbitraria, T1, con respecto al peso de la muestra (W) a 100 °C cuando se lleva a cabo un análisis termogravimétrico en una atmósfera no oxidante a una presión normal aumentando la temperatura desde 50 °C hasta una temperatura arbitraria superior a 330 °C, T1, a una velocidad de aumento de la temperatura de 20 °C/min.

$$\Delta W_{t1} = (W - W_{t1})/W \times 100 (\%) \dots(1)'$$

Como se ha descrito anteriormente, el valor, ΔW_r , es decir, el porcentaje de disminución de peso del poli(sulfuro de arileno) (B') de la presente invención se determina basándose en el peso de la muestra a 330 °C cuando se realiza un análisis termogravimétrico. Basándose en la correlación representada por la ecuación (2), sin embargo, el valor ΔW_r puede estimarse a partir del porcentaje de disminución del peso ΔW_{t1} , basado en el peso de la muestra a una temperatura superior a 330 °C.

En la ecuación (3), el valor ΔW_{t2} representa un porcentaje de disminución del peso (%), que se determina por la ecuación (1)" siguiente basándose en una diferencia en el peso de la muestra (W_{t2}) a una temperatura arbitraria, T2, con respecto al peso de la muestra (W) a 100 °C cuando se lleva a cabo un análisis termogravimétrico en una atmósfera no oxidante a una presión normal aumentando la temperatura desde 50 °C hasta una temperatura arbitraria de 270 °C hasta menos de 330 °C, T2, a una velocidad de aumento de la temperatura de 20 °C /min.

$$\Delta W_{t2} = (W - W_{t2})/W \times 100 (\%) \dots(1)''$$

Como se ha descrito anteriormente, se determina el porcentaje de disminución del peso ΔW_r del poli(sulfuro de arileno) (B') de la presente invención basándose en el peso de la muestra a 330 °C al realizar el análisis termogravimétrico. Basándose en la correlación representada por la ecuación (3), el valor ΔW_r puede estimarse a partir del porcentaje de disminución del peso, ΔW_{t2} , basado en el peso de la muestra a temperaturas de 270 °C hasta menos de 330 °C. Cuando el límite superior de la temperatura del análisis termogravimétrico es inferior a 270 °C, el poli(sulfuro de arileno) no se fundirá o la fluidez tenderá a ser baja incluso si se funde. Por consiguiente, dicho intervalo de temperaturas no puede ser adecuado para un uso práctico y el intervalo de temperaturas descrito anteriormente se emplea preferiblemente como el estándar de evaluación para la calidad del poli(sulfuro de arileno).

El poli(sulfuro de arileno) (B') de la presente invención se produce calentando un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) que comprende al menos 50 % en peso de poli(sulfuro de arileno) cíclico representado por la fórmula (a) y que tiene el peso molecular promedio en peso de menos de 10.000 para convertir el mismo en un polímero de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso de 10.000 o más. De acuerdo con una realización más preferible, un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) comprende 70 % en peso o más, más preferiblemente 80 % en peso o más y particularmente preferiblemente 90 % en peso o más de poli(sulfuro de arileno) cíclico. El límite superior del contenido de poli(sulfuro de arileno) cíclico en el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) no está particularmente limitado. Dicho contenido puede ser, por ejemplo, 98 % en peso o menos, y preferiblemente 95 % en peso o menos.

A medida que aumenta la proporción en peso entre el poli(sulfuro de arileno) cíclico en el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), en general, el grado de polimerización del poli(sulfuro de arileno) tiende a ser mayor después del

calentamiento. De acuerdo con el método para producir poli(sulfuro de arileno) (B') de la presente invención, específicamente, la abundancia de poli(sulfuro de arileno) cíclico en el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) puede ajustarse para regular el grado de polimerización del poli(sulfuro de arileno) resultante y la cantidad de gas generado en el momento del calentamiento puede reducirse adicionalmente. Por lo tanto, el método de la presente invención es preferible.

Por consiguiente, se puede preparar un material compuesto de un haz de fibras de refuerzo continuas (A) y poli(sulfuro de arileno) (B'), por ejemplo, mediante los siguientes métodos: (I) un método en el que un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se impregna en un haz de fibras de refuerzo continuas de antemano para convertir el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) en un polímero de poli(sulfuro de arileno) de alto peso molecular mediante calentamiento; (II) un método en el que un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se calienta para polimerización y simultáneamente se deja impregnar en un haz de fibras de refuerzo continuas; o (III) un método en el que se calienta un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) para convertir el mismo en un polímero de poli(sulfuro de arileno) de alto peso molecular y después se deja que el material resultante se impregne en un haz de fibras de refuerzo continuas. Desde el punto de vista de la eficiencia económica y la productividad en el momento de la producción del material de moldeo, es preferible el método (I).

Ejemplos de métodos para obtener el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) incluyen los métodos (1) y (2) para producir un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) descrito anteriormente.

La resina termoplástica conocida se puede usar como resina termoplástica (C) de la presente invención sin limitación particular. Específicamente se pueden usar las resinas de poliéster, tales como resina de tereftalato de polietileno (PET), resina de poli(tereftalato de butileno) (PBT), resina de poli(tereftalato de politrimetileno), resina de naftalato de polietileno (PENp) y poliéster de cristal líquido, resinas de poliolefina, tal como resina de polipropileno (PP) y resina de polibutileno, resina de estireno, resina de uretano, resina de polioximetileno (POM), resina de poliamida (PA), resina de policarbonato (PC), resina de polimetilmetacrilato (PMMA), resina de poli(cloruro de vinilo) (PPE), resina de polifenileno (PPE), resina de PPE desnaturalizada, resina de poliiimida (PI), resina de poliamida imida (PAI), resina de polieterimida (PEI), resina de polisulfona (PSU), resina de PSU desnaturalizada, resina de poliétersulfona (PES), resina de policetona (PK), resina de poliéter cetona (PEK), resina de poliéter éter cetona (PEEK), resina de poliéter éter cetona (PEKK), resina de poliariolato (PAR), resina de poliéter nitrilo (PEN), resina fenólica resina fenoxi, resinas de flúor, tales como politetrafluoroetileno, resinas de copolímeros de cualquiera de ellas, resinas de formas desnaturalizadas de las mismas o mezclas de resinas de dos o más de cualquiera de ellas.

Entre las resinas termoplásticas anteriores, cuando se usa el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) como componente (ii), el componente de prepolímero de poli(sulfuro de arileno) utilizado en la presente invención mejoraría más significativamente la fluidez en el momento del moldeo. Por lo tanto, es preferible resina cristalina. Además, el punto de fusión de la resina cristalina es más preferiblemente de 120 °C o superior y particularmente preferiblemente de 180 °C o superior. La expresión "punto de fusión" usada en la presente memoria se refiere a una temperatura máxima endotérmica observada mediante calorimetría diferencial de la siguiente manera. Es decir, la resina cristalina se somete a calorimetría diferencial a una velocidad de aumento de temperatura de 20 °C/min hasta observar la temperatura máxima endotérmica (Tm), la temperatura se mantiene a 320 °C durante 1 minuto, se enfría a 100 °C a una velocidad de disminución de la temperatura de 20 °C /min, se mantiene durante 1 minuto y luego se mide de nuevo a una velocidad de aumento de la temperatura de 20 °C/min. Ejemplos específicos incluyen resina de poliamida, resina de poliéster y resina de poli(sulfuro de fenileno).

Cuando se usa como componente (ii) el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B), el peso molecular de la resina termoplástica (C) utilizada en la presente invención es 10.000 o superior, más preferiblemente 20.000 o superior y particularmente preferiblemente 30.000 o superior, en términos del peso molecular promedio en peso, desde el punto de vista de las propiedades dinámicas del producto moldeado resultante del moldeo del material de moldeo. Esto indica que un peso molecular promedio en peso mayor es más ventajoso debido a la mayor resistencia a ductilidad de la resina matriz. El límite superior del peso molecular promedio en peso no está particularmente limitado. Desde el punto de vista de la fluidez en el momento del moldeo, el límite superior es preferiblemente 1.000.000 o inferior, y más preferiblemente 500.000 o inferior. El peso molecular promedio en peso puede determinarse por cromatografía de permeación de gel (GPC) conocida públicamente, tal como la cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) descrita anteriormente.

Cuando se usa poli(sulfuro de arileno) (B') como componente (ii), una resina que es excelente en términos de termorresistencia puede seleccionarse preferiblemente de entre las resinas termoplásticas mencionadas anteriormente con el fin de mejorar adicionalmente los efectos de la presente invención. Ejemplos de resina termorresistente incluyen resina cristalina que tiene un punto de fusión de 200 °C o superior, preferiblemente 220 °C o superior, más preferiblemente 240 °C o superior y además preferiblemente 260 °C o superior y resinas no cristalinas que tienen una temperatura de deflexión bajo carga de 120 °C o superior, preferiblemente de 140 °C o superior, más preferiblemente de 160 °C o superior y además preferiblemente de 180 °C o superior. Por consiguiente, los ejemplos de resinas preferibles incluyen resina de poliamida, resina de poliiimida, resina de poliamida imida, resina de polieterimida, resina de poliéter cetona, resina de poliéter éter cetona, resina de poliéter cetona, resina de poliéter sulfona y resina PPS. Además, la resina de poliamida, resina de polieterimida, resina de

poliamida imida, resina de poliéter éter cetona y resina de poli(sulfuro de fenileno) se pueden ilustrar como las resinas preferibles. Cuando la resina termoplástica (C) es resina PPS, se usa una resina de poli(sulfuro de arileno) diferente del componente (B'). Con el fin de alcanzar el objetivo de la presente invención, es preferible el uso de una resina PPS que tenga un peso molecular mayor que el del componente (B').

5 Las composiciones de resina termoplástica ilustradas anteriormente (es decir, el componente (C)) pueden comprender un agente de refuerzo de fibras, un agente para mejorar la resistencia al impacto, tal como componentes de elastómero o caucho y otras cargas o aditivos dentro del alcance de la presente invención. Ejemplos de los mismos incluyen una carga inorgánica, un retardante de la llama, un agente transmisor de la
10 conductividad, un agente de nucleación de cristal, un absorbente de ultravioleta, un antioxidante, un agente amortiguador, un agente antibacteriano, un repelente de insectos, un desodorante, un inhibidor de la coloración, un estabilizador térmico, un agente de liberación, un agente antiestático, un plastificante, un lubricante, un agente colorante, un pigmento, un colorante, un agente espumante, un agente antiespumante y un agente de acoplamiento.

15 El material de moldeo de la presente invención está constituido por un haz de fibras de refuerzo (A), un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) o un poli(sulfuro de arileno) (B') y una resina termoplástica (C) y la suma de tales constituyentes es 100 % en peso.

20 La cantidad del haz de fibras de refuerzo (A) es de 1 a 50 % en peso, preferiblemente de 5 a 45 % en peso y más preferiblemente de 10 a 40 % en peso. Cuando la cantidad del haz de fibras de refuerzo (A) es inferior al 1 % en peso, las propiedades dinámicas del producto moldeado resultante pueden ser insuficientes. Cuando la cantidad de la misma excede del 50 % en peso, la fluidez puede reducirse en el momento del moldeo por inyección.

25 La cantidad de prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) o poli(sulfuro de arileno) (B') es de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 8 % en peso y más preferiblemente de 1 a 6 % en peso. Cuando la cantidad del prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) es inferior al 0,1 % en peso, la capacidad de moldeo y la capacidad de manipulación del material de moldeo pueden ser insuficientes. Cuando la cantidad de la misma excede del 10 % en peso, puede generarse una gran cantidad de gas en el momento del moldeo por inyección, pueden quedar huecos en el producto moldeado y las propiedades dinámicas pueden deteriorarse. Cuando la cantidad de poli(sulfuro de arileno) (B') es inferior a 0,1 % en peso, la moldeabilidad del material de moldeo, es decir, la dispersión de la fibra de refuerzo en el momento del moldeo, puede ser insuficiente. Cuando la cantidad de la misma excede el 10 % en peso, las propiedades dinámicas de la resina de matriz (es decir, una resina termoplástica) pueden deteriorarse.

35 Además, la cantidad de la resina termoplástica (C) es 40 a 98,9 % en peso, preferiblemente 47 a 94,5 % en peso y más preferiblemente 54 a 89 % en peso. El uso de los mismos dentro de dicho intervalo puede producir los efectos de la presente invención.

40 El material de moldeo de la presente invención comprende el material compuesto de un haz de fibras de refuerzo continuas (A) y el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) o poli(sulfuro de arileno) (B') y la resina termoplástica (C) adherida al mismo.

45 Un material compuesto está constituido por el haz de fibras de refuerzo (A) y el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) o poli(sulfuro de arileno) (B'). Una configuración del compuesto es como se muestra en la Fig. 1, y el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) llena el espacio entre los monofilamentos del haz de fibras de refuerzo (A). Es decir, las fibras de refuerzo (A) se dispersan en forma de islas en el océano del prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B). Cuando se usa el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) como componente (ii), específicamente, el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) se funde por calor y después se deja impregnar en el haz de fibras de refuerzo (A) para formar un material compuesto. La construcción específica del material compuesto cuando se usa el poli(sulfuro de arileno) (B') como componente (ii) es como se ha descrito anteriormente.

50 El material de moldeo de la presente invención está construido como un material compuesto de un haz de fibras de refuerzo (A) que se impregna satisfactoriamente con el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) que tiene buena fluidez y excelentes propiedades de impregnación o con el poli(sulfuro de arileno) (B') que tiene excelente resistencia térmica y bajas propiedades del gas. Incluso si la resina termoplástica (C) se adhiere al material compuesto, por ejemplo, después del moldeo por inyección del material de moldeo de la presente invención, el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) o poli(sulfuro de arileno) (B') que se ha fundido y amasado en el cilindro del molde de inyección y tiene una buena fluidez se dispersa en la resina termoplástica (C) y desempeña el papel del denominado adyuvante de impregnación/dispersión, que ayuda al haz de fibras de refuerzo (A) a dispersarse en la resina termoplástica (C) y colabora simultáneamente con la resina termoplástica (C) para ser sustituida e
60 impregnada en el haz de fibras de refuerzo (A).

De acuerdo con una realización preferible del material de moldeo de la presente invención, como se muestra en la Fig. 2, un haz de fibras de refuerzo (A) está alineado sustancialmente en paralelo al centro del eje del material de moldeo y la longitud del haz de fibras de refuerzo (A) es sustancialmente la misma que la del material de moldeo.

65

La expresión "alineado sustancialmente en paralelo a" utilizada en la presente memoria se refiere a las condiciones tales que el eje mayor del haz de fibras de refuerzo y el del material de moldeo están alineados en la misma dirección. Una diferencia de ángulos entre ejes es preferiblemente 20° o menor, más preferiblemente 10° o menor, y además preferiblemente 5° o menor. La frase "la longitud ... es sustancialmente la misma ..." se refiere a las condiciones, de tal manera que un haz de fibras de refuerzo no se rompe en la mitad del material de moldeo en forma de gránulo, o el material de moldeo no contiene sustancialmente un haz de fibras de refuerzo que es significativamente más corto que la longitud completa del gránulo. La cantidad del haz de fibras de refuerzo que es significativamente más corta que la longitud completa del gránulo no está definida particularmente. Cuando el contenido de la fibra de refuerzo que es la mitad o más corta que la longitud completa del gránulo es 30 % en peso o menos, el material de moldeo se evalúa como que sustancialmente no contiene un haz de fibras de refuerzo que es significativamente más corto que la longitud completa del gránulo. Además, el contenido de la fibra de refuerzo que es la mitad o más corta que la longitud completa del gránulo es preferiblemente 20 % en peso o menos. La expresión "longitud completa del gránulo" se refiere a la longitud de la fibra de refuerzo en el gránulo. Si la longitud del haz de fibras de refuerzo (A) es equivalente a la del material de moldeo, la fibra de refuerzo en el producto moldeado puede ser más larga. Por lo tanto, el producto moldeado puede tener excelentes propiedades dinámicas.

Las figuras 3 a 6 muestran esquemáticamente ejemplos de configuraciones de la sección transversal en la dirección del eje del material de moldeo de la presente invención. Las figuras 7 a 10 muestran esquemáticamente ejemplos de configuraciones de la sección transversal en la dirección ortogonal del material de moldeo de la presente invención.

La configuración de la sección transversal del material de moldeo no se limita a la configuración mostrada en las figuras, con tal de que la resina termoplástica (C) se adhiera al material compuesto del haz de fibras de refuerzo (A) y al prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) o poli(sulfuro de arileno) (B'). Es preferible una construcción tal que el material compuesto sirva como el núcleo que está intercalado por la resina termoplástica (C), como se muestra en las Figuras 3 a 5 que muestran la sección transversal en la dirección del eje.

También es preferible una estructura de tipo núcleo-cubierta de tal modo que el material compuesto sirve como el núcleo que está rodeado por la resina termoplástica (C), como se muestra en las Figs. 7 a 9 que muestran la sección transversal en la dirección ortogonal. Cuando una pluralidad de materiales compuestos están cubiertos por la resina termoplástica (C) como se muestra en la Fig. 11, el número de compuestos es preferiblemente de aproximadamente 2 a 6.

Como alternativa, el material compuesto se adhiere a la resina termoplástica (C), la resina termoplástica (C) se impregna parcialmente en parte del material compuesto alrededor del límite entre ellos y la resina termoplástica (C) puede ser compatible con el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) o poli(sulfuro de arileno) (B') en el material compuesto o la resina termoplástica (C) puede impregnarse en la fibra de refuerzo.

La dirección del eje del material de moldeo no está particularmente limitada, siempre que mantenga sustancialmente la misma configuración en sección transversal y sea continua. Tal material de moldeo continuo se puede cortar en una cierta longitud de acuerdo con una técnica de moldeo.

El material de moldeo de la presente invención puede someterse, por ejemplo, a moldeo por inyección, moldeo a presión u otras técnicas para mezclar la resina termoplástica (C) con el material compuesto que comprende el haz de fibras de refuerzo (A) y el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) o poli(sulfuro de arileno) (B') y se puede producir el producto moldeado final. Desde el punto de vista de la manejabilidad del material de moldeo, es importante que la resina termoplástica (C) no se separe del material compuesto hasta que se lleve a cabo el moldeo y se mantenga la configuración descrita anteriormente.

Cuando se usa el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) como componente (ii), el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) es a menudo un sólido que es generalmente relativamente frágil y se rompe fácilmente a temperatura ambiente debido a su bajo peso molecular. De este modo, la resina termoplástica (C) está preferiblemente dispuesta para proteger el material compuesto, de manera que el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) B no se rompa y se disperse debido al transporte del material, impacto en el momento de la manipulación, abrasión y otros factores hasta el moldeo.

Con este fin, como se muestra en las Figs. 7 a 9, la resina termoplástica (C) está preferiblemente dispuesta de modo que rodea el material compuesto de un haz de fibras de refuerzo (A) como la fibra de refuerzo y el prepolímero (B) de poli(sulfuro de arileno). Es decir, es preferible una estructura de tipo núcleo-cubierta, de tal modo que el material compuesto de un haz de fibras de refuerzo (A) como la fibra de refuerzo y el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) constituye un núcleo y la resina termoplástica (C) rodea al material compuesto.

Con dicha construcción, una resina termoplástica de alto peso molecular (C) envuelve el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) que se rompe fácilmente o la resina termoplástica (C) se dispone sobre una superficie que se desgasta fácilmente. De este modo, se puede mantener fácilmente una configuración del material de moldeo. Con respecto a la construcción en la que la resina termoplástica (C) está dispuesta de modo que rodea el material compuesto del haz de fibras de refuerzo (A) y el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) y la construcción en la

que el material compuesto y la resina termoplástica (C) están dispuestos en capas, la primera construcción es más ventajosa desde el punto de vista de la facilidad de producción y manejabilidad de los materiales.

5 Cuando se usa poli(sulfuro de arileno) (B') como componente (ii), el material compuesto y la resina termoplástica (C) tienen configuraciones completamente diferentes (es decir, tamaño y relación de aspecto), gravedad específica y peso. Esto puede causar clasificaciones en los materiales en el momento del transporte, manipulación y moldeo, lo que a su vez puede causar variaciones en las propiedades dinámicas de los productos moldeados, menor fluidez, obstrucción del molde y bloqueo del molde en el momento del moldeo.

10 Así, como se muestra en las Figs. 7 a 9, la resina termoplástica (C) está preferiblemente dispuesta de modo que rodea el material compuesto del haz de fibras de refuerzo (A) como la fibra de refuerzo y el poli(sulfuro de arileno) (B'); es decir, se prefiere una estructura de tipo núcleo-cubierta de manera que el material compuesto de un haz de fibras de refuerzo (A) como la fibra de refuerzo y el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) constituyen un núcleo y la resina termoplástica (C) rodea al material compuesto. Con dicha construcción, el material compuesto se puede
15 combinar más firmemente con la resina termoplástica (C). Con respecto a la construcción en la que la resina termoplástica (C) está dispuesta de modo que rodea el material compuesto del haz de fibras de refuerzo (A) y el poli(sulfuro de arileno) (B') y la construcción en la que el material compuesto y la resina termoplástica (C) están dispuestos con capas, la primera construcción es más ventajosa desde el punto de vista de la facilidad de producción y manejabilidad de los materiales.

20 Como se ha descrito anteriormente, es preferible que el haz de fibras de refuerzo (A) esté completamente impregnado con el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) o el poli(sulfuro de arileno) (B'), aunque es prácticamente dificultoso. Algunos huecos están presentes en el material compuesto del haz de fibras de refuerzo (A) y el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) o el poli(sulfuro de arileno) (B'). Cuando el contenido de fibra de refuerzo es particularmente grande, se generan muchos huecos. Incluso cuando están presentes algunos huecos, se consiguen los efectos de la impregnación acelerada y la dispersión de fibras de la presente invención. Sin embargo, cuando un porcentaje de huecos supera el 40 %, se reducen significativamente los efectos de la impregnación acelerada y la dispersión de la fibra. De este modo, el porcentaje de huecos está preferiblemente entre 0 % y 40 %, y más preferiblemente 20 % o menos. El porcentaje de huecos se determina sometiendo la parte
25 relevante del material compuesto al método de ensayo ASTM D2734 (1997).

30 El material de moldeo de la presente invención se corta preferiblemente en una longitud de 1 a 50 mm. Mediante el ajuste de la longitud dentro de dicho intervalo, la fluidez y la manejabilidad en el momento del moldeo pueden ser suficientemente mejoradas. Una realización particularmente preferible del material de moldeo que se corta en una
35 longitud adecuada es un gránulo de fibra larga usado para moldeo por inyección.

40 El material de moldeo de la presente invención se puede usar en una forma continua o larga dependiendo de la técnica de moldeo. Por ejemplo, el material de moldeo puede enrollarse alrededor del mandril como un preimpregnado de hilo termoplástico con calentamiento para obtener un producto moldeado en rollo. Un ejemplo de tal producto moldeado es un tanque de gas natural licuado. Una pluralidad de los materiales de moldeo de la presente invención puede estar unidireccionalmente alineada y fundida por calor con el fin de preparar un preimpregnado termoplástico unidireccional. Un preimpregnado que comprende, como componente (ii), el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) se puede aplicar en los campos que requieren alta resistencia, alto módulo de elasticidad y resistencia al impacto, tales como miembros de un avión. Un preimpregnado que
45 comprende, como componente (ii), el poli(sulfuro de arileno) (B') se puede aplicar en los campos que requieren resistencia a la temperatura, alta resistencia, alto módulo de elasticidad y resistencia al impacto, tales como miembros de un avión.

50 El material de moldeo de la presente invención se puede procesar en la forma final de un producto a través de técnicas de moldeo convencionales. Ejemplos de técnicas de moldeo incluyen moldeo por presión, moldeo por transferencia, moldeo por inyección y una combinación de cualquiera de las mismas. Ejemplos de productos moldeados incluyen: partes de automóviles, tales como una tapa de la culata de cilindro, un retenedor de cojinete, un colector de admisión y un pedal; herramientas, tales como una llave inglesa y artículos pequeños, tales como un engranaje. Debido a la excelente fluidez, el material de moldeo de la presente invención puede producir
55 relativamente fácilmente un producto moldeado de paredes delgadas que tiene un grosor de 0,5 mm a 2 mm. Ejemplos de productos que requieren tal moldeo de pared delgada incluyen: carcasas usadas para ordenadores personales o teléfonos móviles y los miembros utilizados para equipos eléctricos/electrónicos como se caracteriza por un soporte de teclado, que es un miembro que soporta un teclado dentro de un ordenador personal. Tales miembros utilizados para equipos eléctricos/electrónicos son más preferibles porque las propiedades de protección electromagnética se imparten cuando se utiliza una fibra de carbono conductora como fibra de refuerzo.

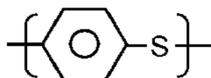
60 El material de moldeo anterior se puede usar como un gránulo para moldeo por inyección. Cuando se realiza el moldeo por inyección, se aplican temperatura, presión y amasado cuando se plastifica un material de moldeo granulado. De acuerdo con la presente invención, el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) o poli(sulfuro de arileno) (B') exhibe efectos notables como un adyuvante de la dispersión/impregnación. En tal caso, puede usarse una máquina convencional de moldeo por inyección en forma de tornillo en línea. Incluso si los efectos de amasado
65

proporcionados por un tornillo son débiles debido al uso de un tornillo que tiene una baja compresión o una baja contrapresión en el momento de la plastificación del material, las fibras de refuerzo pueden dispersarse satisfactoriamente en la resina matriz y se puede obtener un producto moldeado que ha realizado una impregnación satisfactoria de fibra con resina.

5 Un preimpregnado puede comprender una composición de resina que comprende al menos 50 % en peso de poli(sulfuro de arileno) cíclico y un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) que tiene el peso molecular medio en peso de menos de 10.000 impregnado en la fibra de refuerzo.

10 En este caso, el poli(sulfuro de arileno) cíclico es un compuesto cíclico que comprende, como unidad constitucional principal, una unidad repetida representada por la fórmula: $-(Ar-S)-$ (en la que Ar representa un grupo arileno), y es un compuesto representado por la fórmula (a) anterior que comprende preferiblemente 80 % en peso (o % en moles) o más, más preferiblemente 90 % en peso (o % en moles) o más, y además preferiblemente 95 % en peso (o % en moles) o más de dicha unidad repetida. Ar es, por ejemplo, una unidad representada por cualquiera de las fórmulas (b) a (l) y la unidad representada por la fórmula (b) es particularmente preferible debido a sus excelentes propiedades, tales como módulo de elasticidad, termorresistencia o incombustibilidad del material compuesto reforzado con fibras que se obtiene usando el preimpregnado.

20 El poli(sulfuro de arileno) cíclico puede comprender la unidad repetida representada por cualquiera de las fórmulas (b) a (l) aleatorias o como un bloque o una mezcla de los mismos. Ejemplos representativos incluyen un homopolímero o copolímero cíclico que comprende la unidad repetida representada por cualquiera de las fórmulas (b), (c), (g) a (l), un poli(sulfona de sulfuro de fenileno) cíclico (fórmula (e)), poli(cetona de sulfuro de fenileno) cíclico (fórmula (d)), poli(éter de sulfuro de fenileno) cíclico (fórmula (f)), un copolímero aleatorio cíclico o copolímero de bloques cíclico que comprende cualquiera de los mismos y una mezcla de cualquiera de los mismos. Un ejemplo de poli(sulfuro de arileno) cíclico particularmente preferible es el poli(sulfuro de fenileno) cíclico (en lo sucesivo se puede abreviar como "PPS cíclico") que comprende, como unidad constitucional principal, 80 % en peso (o % en moles) o más y particularmente 90 % en peso (o % en moles) o más de la unidad de sulfuro de p-fenileno representada por la siguiente fórmula.



Dicha unidad es preferible debido a sus excelentes propiedades tales como el módulo de elasticidad o la termorresistencia del material compuesto reforzado con fibras que se obtiene con el uso del preimpregnado. El porcentaje en peso es relativo al peso de poli(sulfuro de arileno) cíclico.

35 El número de unidades repetidas, m, en la fórmula (a) del poli(sulfuro de arileno) cíclico no está particularmente limitado, y tal número es preferiblemente de 2 a 50, más preferiblemente de 2 a 25 y lo más preferiblemente de 3 a 20. A medida que m se hace más grande, el peso molecular se hace relativamente mayor. Si m es superior a 50, en consecuencia, la temperatura de fusión y la viscosidad en el momento de la fusión del poli(sulfuro de arileno) cíclico pueden elevarse dependiendo de un tipo Ar. Esto ocasionalmente puede complicar la impregnación del sustrato de fibra de refuerzo con resina.

45 El poli(sulfuro de arileno) cíclico puede ser un compuesto único que tiene un único número de unidades repetidas o una mezcla de poli(sulfuros de arileno) cíclicos que tienen un número diferente de unidades repetidas. La mezcla de sulfuros de poliarileno cíclicos que tienen un número diferente de unidades repetidas tiende a tener una temperatura de disolución o de fusión más baja que el compuesto único que tiene un único número de unidades repetidas. Esto facilita la impregnación del sustrato de fibra de refuerzo y la mezcla es así más preferible.

50 Un componente distinto del poli(sulfuro de arileno) cíclico en el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) es particularmente preferiblemente el oligómero lineal de poli(sulfuro de arileno) debido a sus excelentes propiedades, tales como módulo de elasticidad o termorresistencia del material compuesto reforzado con fibras obtenido usando el preimpregnado. La expresión "oligómero de poli(sulfuro de arileno) lineal" utilizada en la presente memoria se refiere a un homo-oligómero o co-oligómero que comprende, como unidad constitucional principal, la unidad repetida representada por la fórmula: $-(Ar-S)-$, en una cantidad de 80 % en peso (o % en moles), preferiblemente 90 % en peso (o % en moles) o más y además preferiblemente 95 % en peso (o % en moles) o más. Ejemplos de Ar incluyen unidades representadas por las fórmulas (b) a (l) y la unidad representada por la fórmula (b) es particularmente preferida. El oligómero de poli(sulfuro de arileno) lineal puede comprender una cantidad menor de una unidad ramificada o reticulada representada por cualquiera de las fórmulas (o) a (q), con la condición de que el oligómero comprenda, como unidad constitucional principal, tal unidad repetida. La cantidad de dicha unidad ramificada o reticulada a copolimerizar es preferiblemente de 0 a 1 % en moles con respecto a un mol de la unidad representada por $-(Ar-S)-$ debido a una excelente impregnación en el sustrato de fibra de refuerzo, además de sus excelentes propiedades, tales como módulo de elasticidad o termorresistencia del material compuesto reforzado con fibras obtenido usando el preimpregnado de la presente invención. El oligómero de poli(sulfuro de arileno) lineal puede ser un copolímero o copolímero de bloques aleatorio que comprende la unidad repetida o una mezcla de los mismos.

Ejemplos representativos de tal oligómero de poli(sulfuro de arileno) lineal incluyen un oligómero de poli(sulfuro de fenileno), un oligómero de poli(sulfona de sulfuro de fenileno), un oligómero de poli(cetona de sulfuro de fenileno), un oligómero de poli(éter de sulfuro de fenileno), un copolímero aleatorio o copolímero de bloques de cualquiera de los mismos y una mezcla de cualquiera de los mismos. Un oligómero de poli(sulfuro de arileno) lineal particularmente preferible es, por ejemplo, un oligómero de poli(sulfuro de fenileno) lineal que comprende, como unidad constitucional principal del polímero, la unidad de sulfuro de p-fenileno en cantidades de 80 % en peso (o % en moles) o más y particularmente preferiblemente 90 % en peso (o % en moles) o más debido a una excelente impregnación en el sustrato de fibra de refuerzo, además de sus excelentes propiedades, tales como módulo de elasticidad o termorresistencia del material compuesto reforzado con fibras obtenido usando el preimpregnado.

El prepolímero de poli(sulfuro de arileno) comprende en este caso al menos 50 % en peso, preferiblemente 70 % en peso o más, más preferiblemente 80 % en peso o más y además preferiblemente 90 % en peso o más de poli(sulfuro de arileno) cíclico. El límite superior del contenido de poli(sulfuro de arileno) cíclico en el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) no está particularmente limitado y tal contenido es lo más preferiblemente 100 % en peso. A medida que aumenta la proporción en peso de poli(sulfuro de arileno) cíclico en el prepolímero de poli(sulfuro de arileno), en general se mejoran las propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la flexión o la resistencia al cizallamiento entre capas del material compuesto reforzado con fibras. Aunque la razón para ello no se ha elucidado todavía, el grado de polimerización del polímero tiende a elevarse después de la polimerización a medida que aumenta la relación en peso entre el poli(sulfuro de arileno) cíclico y esto se considera relacionado.

El límite superior del peso molecular del prepolímero de poli(sulfuro de arileno) es, en este caso, inferior a 10.000, preferiblemente 5.000 o inferior y más preferiblemente 3.000 o inferior, en términos del peso molecular promedio en peso. El límite inferior es preferiblemente de 300 o más, más preferiblemente 400 o más y más preferiblemente 500 o más, en términos del peso molecular promedio en peso. Si el peso molecular promedio en peso es 10.000 o mayor, se incrementa la viscosidad de la composición de resina, la impregnación de resina en el sustrato de fibra de refuerzo resulta insuficiente y, además, las propiedades dinámicas, en particular, la resistencia al cizallamiento entre capas del laminado de material compuesto reforzado con fibras resultante de su moldeo se deterioran. La razón del deterioro de la resistencia al cizallamiento entre capas no se conoce con exactitud; sin embargo, se considera lo siguiente: un peso molecular promedio en peso excesivamente grande tiene como resultado una menor reacción en el momento de la laminación, las cadenas de polímero entre capas disminuyen y de esta manera se deteriora la resistencia al cizallamiento entre capas. Si el peso molecular promedio en peso es 300 o inferior, las propiedades mecánicas o similares pueden llegar a ser insuficientes después de la polimerización debido a un grado insuficiente de polimerización.

El prepolímero de poli(sulfuro de arileno) puede obtenerse, por ejemplo, mediante los métodos para producir un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (1) y (2) descrito anteriormente.

La composición de resina puede comprender componentes distintos del prepolímero de poli(sulfuro de arileno). Los componentes distintos del prepolímero de poli(sulfuro de arileno) no están particularmente limitados y se pueden incorporar diversos polímeros de resina termoplástica, oligómeros, diversas resinas termoestables y diversos aditivos, tales como cargas inorgánicas, compatibilizadores, antioxidantes, estabilizadores térmicos, absorbedores de ultravioleta, retardadores de la llama, agentes colorantes o adhesivos.

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

Ejemplos específicos de resinas termoestables incluyen resina de poliéster insaturado, resina de éster vinílico y resina epoxi.

Con el fin de facilitar la laminación de los preimpregnados, se añade preferiblemente un agente de adhesividad a la composición de resina. Como agente de adhesividad, se utiliza preferiblemente un compuesto que tiene un grupo polar en su molécula, cuya temperatura de reblandecimiento es 150 °C. La expresión "temperatura de reblandecimiento" se refiere a la temperatura de reblandecimiento Vicat según JIS K7206-1999. Una sustancia cuya temperatura de reblandecimiento es de 150 °C o menor tiene un peso molecular relativamente pequeño y su fluidez es buena. Por lo tanto, una sustancia que tiene en su molécula un grupo polar induce un enlace débil, tal como un enlace de hidrógeno y se mejora la adhesividad en el momento de la laminación del preimpregnado. Por lo tanto, es preferible tal sustancia. Específicamente, se utilizan preferiblemente un copolímero de etileno-acrilato de etilo, un copolímero de etileno-acrilato de vinilo, un polímero de terpeno, un copolímero de terpeno-fenol, un elastómero de poliuretano, caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR) y similares.

El preimpregnado de la presente invención comprende una fibra de refuerzo impregnada con la composición de resina mencionada anteriormente.

La fibra de refuerzo no está particularmente limitada, se pueden usar fibra de carbono, fibra de vidrio, fibra de aramida, fibra de boro, fibra de alúmina, fibra de carburo de silicio y similares y se pueden usar dos o más tipos de

tales fibras en combinación. Entre ellas, el uso de fibra de carbono es preferible para obtener un producto moldeado que tenga peso ligero, alta resistencia y alto módulo de elasticidad. Es particularmente preferible el uso de fibra de carbono que tenga un módulo elástico de tracción de 200 a 700 Gpa.

5 Las configuraciones y alineaciones de las fibras de refuerzo pueden ser, por ejemplo, fibras alineadas unidireccionalmente, telas tejidas (prendas de ropa), artículos tricotados, cuerdas trenzadas, lino y esteras. El uso de fibras unidireccionalmente alineadas es particularmente preferible porque las propiedades de resistencia se pueden diseñar fácilmente dependiendo de una estructura de laminación y el uso de telas tejidas es preferible porque puede configurarse fácilmente en una configuración curvada.

10 El contenido en peso de la fibra de refuerzo en el preimpregnado no está particularmente limitado. Mediante la impregnación de la fibra con una composición de resina que comprende al menos 50 % en peso de poli(sulfuro de arileno) cíclico, se puede aumentar el contenido en peso de la fibra de refuerzo en el preimpregnado. Desde el punto de vista del equilibrio entre las propiedades mecánicas y la moldeabilidad, el contenido en peso es preferiblemente de 40 a 90 % en peso, más preferiblemente de 50 a 85 % en peso y particularmente preferiblemente de 60 a 80 % en peso. Cuando el contenido en peso es inferior al 40 % en peso, las propiedades mecánicas tales como la resistencia a la flexión serían insuficientes. Cuando el contenido en peso supere el 90 % en peso, sería difícil impregnar la fibra de refuerzo con la composición de resina.

20 El contenido en peso de la fibra de refuerzo se puede determinar eluyendo la resina del preimpregnado con la ayuda de un disolvente orgánico o similar y midiendo el peso de la fibra.

25 El preimpregnado se puede producir, por ejemplo, mediante el método húmedo que comprende disolver o dispersar la composición de resina en un disolvente para reducir la viscosidad para impregnación o el método de fusión en caliente que comprende calentar la composición de resina para reducir la viscosidad para impregnación.

30 El método húmedo comprende embeber la fibra de refuerzo en una solución o dispersión de la composición de resina, retirar la fibra de la misma y evaporar el disolvente con el uso de un horno o similar para obtener el preimpregnado.

35 El método de fusión en caliente comprende calentar la composición de resina para reducir la viscosidad e impregnar la composición de resina resultante directamente en la fibra de refuerzo mediante presurización térmica para obtener el preimpregnado o el método de fusión en caliente comprende preparar películas de resina revestidas con la composición de resina sobre un papel de liberación, superponer las películas sobre una o ambas superficies de la fibra de refuerzo e impregnar la resina en la fibra por medio de la presurización térmica para obtener el preimpregnado. Dado que el método de fusión en caliente no implica el uso de un disolvente, la viscosidad de la resina debe reducirse a un nivel dado en el momento de la impregnación de la fibra de refuerzo. Esto es preferible ya que prácticamente no queda disolvente en el preimpregnado.

40 Un material compuesto reforzado con fibras puede ser producido, por ejemplo, por un método en el que más de 1 preimpregnado producido de la manera descrita anteriormente se lamina de una manera arbitraria y la resina se polimeriza con la misma mientras se aplica calor y presión. Por ejemplo, la temperatura o presión de calentamiento no está particularmente limitada, la temperatura de calentamiento puede estar entre 150 °C y 400 °C y preferiblemente entre 200 °C y 380 °C y la presión puede estar entre 0,1 MPa y 10 MPa y preferiblemente entre 0,2 MPa y 5 MPa.

45 El calor y la presión se pueden aplicar, por ejemplo, mediante los siguientes métodos: moldeo por presión en el que un preimpregnado de una estructura arbitraria se coloca en el molde o en la placa de prensado y se aplica presión al molde o placa de prensado cerrados; moldeo en autoclave en el que un preimpregnado de una estructura arbitraria se introduce en un autoclave y se somete a presurización y calentamiento; moldeo en bosa en el que un preimpregnado de una estructura arbitraria se envuelve con una película de nylon o similar, se aspira el interior de la misma y se calienta el preimpregnado en un horno a presión atmosférica; moldeo en envoltura, en el que una cinta se enrolla alrededor del preimpregnado de una estructura arbitraria con la aplicación de una tensión y el calentamiento del preimpregnado en un horno; o moldeo por presión interna en el que se coloca un preimpregnado de una estructura arbitraria en el molde y se inyecta gas o líquido en el núcleo, que también se coloca en el molde, para la presurización.

50 El material compuesto reforzado con fibras así obtenido comprende, como resina de matriz, poli(sulfuro de arileno) y el material compuesto, excelente en términos de, por ejemplo, termorresistencia, propiedades mecánicas, incombustibilidad y resistencia química. Dado que el material compuesto comprende poli(sulfuro de arileno) termoplástico como resina de matriz, la resina puede plastificarse mediante calentamiento. De este modo, se puede producir un material compuesto reforzado con fibras que puede ser fácilmente reciclado o reparado.

55 A continuación, se describe concretamente el método para producir un sustrato de moldeo reforzado con fibras.

65

De acuerdo con un método de producción, el sustrato de moldeo reforzado con fibras que comprende, como la resina de matriz, poli(sulfuro de arileno) puede producirse a partir de un haz de fibras de refuerzo continuas y poli(sulfuro de arileno) cíclico. En primer lugar se describen los componentes.

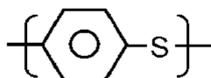
5 La fibra de refuerzo utilizada no está particularmente limitada, se pueden usar fibra de carbono, fibra de vidrio, fibra de aramida, fibra de boro, fibra de alúmina, fibra mineral, fibra de carburo de silicio y similares y se pueden usar dos o más tipos de tales fibras en combinación. Con el fin de obtener un producto moldeado que tenga un módulo de elasticidad ligero, alta resistencia y un módulo elástico alto es preferible el uso de una fibra de carbono y es particularmente preferible el uso de una fibra de carbono que tenga un módulo elástico de tracción de 200 a 700
10 GPa.

A medida que aumenta el número de monofilamentos de fibras de refuerzo del haz de fibras de refuerzo, dicho haz de fibras resulta más ventajoso en términos de eficiencia económica, aunque se convierte en desventajoso en términos de impregnación de la resina de matriz. Cuando se utiliza un haz de fibras de carbono, el número de
15 monofilamentos es preferiblemente 10.000 o más, más preferiblemente entre 15.000 y 100.000 y particularmente preferiblemente entre 20.000 y 50.000, desde el punto de vista de la eficiencia económica y las propiedades de impregnación.

Las configuraciones y alineaciones del haz de las fibras de refuerzo pueden ser, por ejemplo, fibras alineadas unidireccionalmente, telas tejidas (prendas de ropa), artículos tricotados, cuerdas trenzadas, lino y esteras. El uso de
20 fibras unidireccionalmente alineadas es particularmente preferible porque las propiedades de resistencia se pueden diseñar fácilmente dependiendo de una estructura de laminación y el uso de telas tejidas es preferible porque puede configurarse fácilmente en una configuración curvada.

El poli(sulfuro de arileno) cíclico es un compuesto cíclico que comprende, como unidad constitucional principal, una unidad repetida representada por la fórmula: $-(Ar-S)-$ y es un compuesto como se representa por la fórmula (a) anterior que comprende preferiblemente 80 % en peso (o % en moles o más, más preferiblemente 90 % en peso (o % en moles) o más y además preferiblemente 95 % en peso (o % en moles) o más de dicha unidad repetida. Ar
25 representa un grupo arileno y los ejemplos preferibles de Ar incluyen unidades representadas por las fórmulas (b) a (l) y la unidad representada por la fórmula (b) es particularmente preferida. En tal caso, el material compuesto reforzado con fibras puede producirse usando el sustrato de moldeo reforzado con fibras de la presente invención, de manera que se puede producir fácilmente un material que es particularmente excelente en propiedades tales como termorresistencia.

El poli(sulfuro de arileno) cíclico puede comprender la unidad repetida representada por cualquiera de las fórmulas (b) a (l) aleatoria o como un bloque o una mezcla de los mismos. Ejemplos representativos incluyen un homopolímero o copolímero cíclico que comprende la unidad repetida representada por cualquiera de las fórmulas (b), (c), (g) a (l), un poli(sulfona de sulfuro de fenileno) cíclico (fórmula (e)), poli(cetona de sulfuro de fenileno) cíclico (fórmula (d)), poli(éter de sulfuro de fenileno) cíclico (fórmula (f)), un copolímero aleatorio cíclico o copolímero de
35 bloques cíclico que comprende cualquiera de los mismos y una mezcla de cualquiera de los mismos. Un ejemplo de poli(sulfuro de arileno) cíclico particularmente preferible es el poli(sulfuro de fenileno) cíclico (de aquí en adelante se puede abreviar como "PPS cíclico") que comprende, como unidad constitucional principal, 80 % en peso (o % en moles) o más y particularmente 90 % en peso (o % en moles) o más de la unidad de sulfuro de p-fenileno representada por la fórmula mostrada a continuación en un compuesto cíclico que comprende, como unidad
40 constitucional principal, la unidad repetida representada por $-(Ar-S)-$.



El poli(sulfuro de arileno) cíclico puede ser un compuesto único que tiene un único número de unidades repetidas o una mezcla de poli(sulfuros de arileno) cíclicos que tienen un número diferente de unidades repetidas. La mezcla de
50 poli(sulfuro de arileno) cíclicos que tienen un número diferente de unidades repetidas tiende a tener una temperatura de fusión más baja que la del compuesto único que tiene un único número de unidades repetidas. Por lo tanto, la mezcla es más preferible desde el punto de vista de la eficiencia económica y la productividad del sustrato de moldeo reforzado con fibras.

En este método, el peso molecular del poli(sulfuro de arileno) cíclico es menor que 5.000, preferiblemente 4.000 o menos, y particularmente preferible 3.000 o menos, en términos del peso molecular promedio en peso. Si el peso molecular promedio en peso es 5.000 o más, la impregnación de resina en el haz de fibras de refuerzo se deteriora. El límite inferior del peso molecular promedio en peso no está particularmente limitado, y el límite inferior puede ser, por ejemplo, preferiblemente 300 o superior y más preferiblemente 500 o superior. El número de unidades repetidas, m, en la fórmula (a) de poli(sulfuro de arileno) cíclico es preferiblemente de 2 a 50, más preferiblemente de 2 a 25 y, además, preferiblemente de 3 a 20. A medida que m se hace más grande, la viscosidad se hace relativamente mayor. Si m es superior a 50, en consecuencia, la temperatura de disolución o de fusión del poli(sulfuro de arileno) cíclico puede elevarse dependiendo de un tipo Ar. Esto ocasionalmente complica la impregnación en el sustrato de
60

fibra de refuerzo.

De acuerdo con este método de producción, el poli(sulfuro de arileno) cíclico se somete a polimerización de apertura de anillo para convertir el mismo en poli(sulfuro de arileno) como resultado. En el proceso de polimerización por apertura de anillo, es preferible la presencia de poli(sulfuro de arileno) lineal, ya que el grado de polimerización de poli(sulfuro de arileno) puede elevarse fácilmente. La expresión "poli(sulfuro de arileno) lineal" utilizada en la presente memoria se refiere a un homo-oligómero o co-oligómero que comprende preferiblemente el 80 % en moles o más de la unidad repetida representada por la fórmula: $-(Ar-S)-$ como la unidad constitucional principal. Ejemplos de Ar incluyen unidades representadas por las fórmulas (b) a (1) y la unidad representada por la fórmula (b) es particularmente preferible. Siempre que el oligómero de poli(sulfuro de arileno) lineal comprenda tal repetición como una unidad constitucional principal, se puede incluir una cantidad menor de una unidad ramificada o reticulada representada por, por ejemplo, cualquiera de las fórmulas (o) a (q) siguientes. La cantidad de dicha unidad ramificada o reticulada a copolimerizar es preferiblemente de 0 % a 1 % en moles con respecto a un mol de la unidad representada por $-(Ar-S)-$. El poli(sulfuro de arileno) lineal puede ser un copolímero aleatorio o copolímero de bloques que comprende la unidad repetida anterior o una mezcla de los mismos.

Ejemplos representativos de los mismos incluyen oligómero de poli(sulfuro de fenileno), oligómero de poli(sulfona de sulfuro de fenileno), oligómero de poli(cetona de sulfuro de fenileno), oligómero de poli(éter de sulfuro de fenileno), un copolímero aleatorio y un copolímero de bloques que comprende cualquiera de los mismos y una mezcla de los mismos. Un ejemplo de un oligómero de poli(sulfuro de arileno) lineal particularmente preferible es un oligómero de poli(sulfuro de fenileno) lineal que comprende, como unidad constitucional principal del polímero, la unidad de sulfuro de p-fenileno en cantidades de 80 % en moles o más, y particularmente 90 % en mol o más.

En este método de producción, tanto el poli(sulfuro de arileno) cíclico como el poli(sulfuro de arileno) lineal pueden estar presentes sin limitación particular antes de la polimerización por apertura del anillo. Es preferible la formación de una mezcla de poli(sulfuro de arileno) cíclico y poli(sulfuro de arileno) lineal de antemano (en lo sucesivo se hace referencia a dicha mezcla como un "prepolímero de poli(sulfuro de arileno)"), ya que el proceso de producción puede simplificarse. La cantidad de poli(sulfuro de arileno) cíclico en el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) es preferiblemente de 50 a 99 % en peso, más preferiblemente de 70 a 97 % en peso y particularmente preferiblemente de 80 a 95 % en peso, con el fin de aumentar suficientemente el peso molecular del poli(sulfuro de arileno).

En la presente invención, los ejemplos de métodos para obtener el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) incluyen los métodos (1) y (2) para producir un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) descrito anteriormente. Al someter repetidamente el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) a purificación, se puede obtener poli(sulfuro de arileno) cíclico de mayor pureza.

El prepolímero de poli(sulfuro de arileno) puede comprender, por ejemplo, una resina termoplástica, una resina termoestable, un elastómero, un componente de caucho, un retardante de la llama, una carga inorgánica, un agente mejorador de la conductividad tal como negro de carbón, un agente de nucleación de cristales, un antioxidante, un absorbente de rayos ultravioleta, un agente de vaciado, un agente antibacteriano, un repelente de insectos, un desodorante, un agente colorante, un pigmento, un colorante, un termoestabilizador, un agente de desmoldeo, un agente de adhesividad, un agente antiestático, un plastificante, un lubricante, un agente espumante, un agente antiespumante o un agente de acoplamiento.

También, el poli(sulfuro de arileno) obtenido por polimerización por apertura del anillo de acuerdo con el proceso descrito anteriormente es un homopolímero o copolímero que comprende, como unidad constitucional principal, la unidad repetida representada por la fórmula: $-(Ar-S)-$. El peso molecular del poli(sulfuro de arileno) es de 5.000 o más, preferiblemente 10.000 o más y más preferiblemente 15.000 o más, en términos del peso molecular promedio en peso. Cuando el peso molecular promedio en peso es inferior a 5.000, las propiedades dinámicas del producto moldeado resultante pueden ocasionalmente deteriorarse. El límite superior del peso molecular promedio en peso no está particularmente limitado y, por ejemplo, es preferiblemente 1.000.000 o menos, más preferiblemente 500.000 o menos y particularmente preferiblemente 200.000 o menos, desde el punto de vista de la moldeabilidad. El peso molecular promedio en peso del poli(sulfuro de arileno) anteriormente mencionado y del poli(sulfuro de arileno) cíclico puede determinarse, por ejemplo, mediante una técnica convencional de cromatografía de permeación en gel (GPC), tal como cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) equipada con un detector del índice de refracción diferencial.

Además, el poli(sulfuro de arileno) puede contener algo de poli(sulfuro de arileno) cíclico como remanente con el fin de mejorar aún más la capacidad de procesamiento del sustrato de moldeo reforzado con fibras. Un contenido de poli(sulfuro de arileno) cíclico es preferiblemente de 0,1 a 20 % en peso, más preferiblemente de 0,5 a 15 % en peso, y particularmente preferiblemente de 1 a 10 % en peso, con relación al peso total de poli(sulfuro de arileno).

Un método para producir un sustrato de moldeo reforzado con fibras puede comprender al menos las siguientes etapas. Cada etapa puede realizarse fuera de línea; sin embargo, las etapas (I) a (IV) se llevan a cabo en línea preferiblemente desde el punto de vista de la eficiencia económica y la productividad:

- (I) extraer y alimentar continuamente un haz de fibras de refuerzo continuas;
- (II) combinar poli(sulfuro de arileno) cíclico con el haz de fibras de refuerzo;
- (III) calentar el material compuesto obtenido en (II) hasta 200 °C a 450 °C y
- (IV) enfriar el material compuesto obtenido en (III) y extraer continuamente el mismo.

5 La expresión "las etapas (I) a (IV) se llevan a cabo en línea" se refiere a que todas las etapas (I) a (IV) se llevan a cabo continuamente en la misma línea de producción (por ejemplo, ver Figuras 12 a 14) o intermitentemente.

Se describe cada paso.

10 La etapa (I) es alimentar el haz de fibras de refuerzo a la línea de producción. Para producir con buena eficiencia económica y productividad, es importante la alimentación continua. La expresión "alimentación continua" se refiere a la alimentación del haz de fibras de refuerzo como material de partida a la línea de producción sin cortar completamente el haz. La velocidad de alimentación puede ser constante o la alimentación puede ser realizada y detenida a intervalos. El método puede comprender una etapa de cortar parte del haz de fibras de refuerzo para proporcionar una división en el mismo, con el fin de mejorar una propiedad de retención de la forma del sustrato de moldeo reforzado con fibras.

20 La etapa (I) está diseñada para extraer un haz de fibras de refuerzo y disponer el mismo en una secuencia dada. Específicamente, el haz de fibras de refuerzo continuas que se van a alimentar puede estar en forma de un hilo, una lámina unidireccionalmente alineada, o preforma, que está preformada. Ejemplos específicos de los métodos incluyen: un método en el que se instala un haz de fibras de refuerzo en una bandeja, se extrae el haz de fibras y se permite que el haz de fibras 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 están alineados, los haces alineados son aplanados como una lámina y los haces en forma de láminas se dejan pasar a través de una barra de laminación para ser alimentados a la línea de producción y un método en el que un haz de fibras se hace pasar a través de una pluralidad de barras de laminación dispuestas para formar una forma dada y alimentarse a la línea de producción. Cuando el haz de fibras de refuerzo se procesa en forma de sustrato, el haz puede ser alimentado directamente a la línea de producción desde el estado enrollado. Mediante la provisión de accionamientos sobre diversos tipos de rodillos o barras de laminación, se puede ajustar la velocidad de alimentación, lo cual es más preferible en términos de productividad.

30 Además, la etapa (I) comprende preferiblemente una etapa de calentamiento de un haz de fibras de refuerzo a 50 °C a 500 °C desde el punto de vista de la productividad. Mediante el calentamiento del haz de fibras de refuerzo, se puede mejorar la fijación del poli(sulfuro de arileno) cíclico al haz de fibras de refuerzo en la etapa (II). También, se puede eliminar un agente de encolado o similar que se ha adherido al haz de fibras de refuerzo. Las técnicas de calentamiento no están particularmente limitadas, y sus ejemplos incluyen técnicas convencionales tales como calentamiento sin contacto por medio de aire caliente o un calentador de infrarrojos y calentamiento de contacto por medio de un calentador de tubería o inducción electromagnética.

40 La etapa (II) comprende combinar poli(sulfuro de arileno) cíclico con un haz de fibras de refuerzo. El poli(sulfuro de arileno) cíclico que se va a combinar en la presente memoria puede ser el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) antes mencionado. Los métodos de combinación no están particularmente limitados y los ejemplos preferibles incluyen los cuatro métodos mostrados a continuación de acuerdo con la configuración del poli(sulfuro de arileno) cíclico.

45 (1) Un método que comprende dispersar al menos una forma de poli(sulfuro de arileno) cíclico seleccionado del grupo que consiste en formas particuladas, fibrosas y escamosas en una fase gaseosa y permitir que el haz de fibras de refuerzo pase a través de la fase gaseosa. Los ejemplos específicos incluyen: un método en el que un haz de fibras de refuerzo se hace pasar a través de un lecho fluidizado sobre el cual se ha pulverizado poli(sulfuro de arileno) cíclico; un método en el que el poli(sulfuro de arileno) cíclico se pulveriza directamente sobre el haz de fibras de refuerzo y un método en el que el poli(sulfuro de arileno) cíclico se carga y se adhiere electrostáticamente al haz de fibras de refuerzo.

50 (2) Un método que comprende dispersar o disolver al menos una forma de poli(sulfuro de arileno) cíclico seleccionado del grupo que consiste en formas particuladas, fibrosas y escamosas en una fase líquida y permitir que el haz de fibras de refuerzo pase a través de la fase líquida. El término "dispersión (o dispersar)" se refiere a que el poli(sulfuro de arileno) cíclico no formaría un macroagregado de 1 mm o más por agregación secundaria y el poli(sulfuro de arileno) cíclico mantendría un intervalo de tamaño preferible en las configuraciones descritas más adelante. Los métodos para dispersar o disolver dicho poli(sulfuro de arileno) cíclico en la fase líquida no están particularmente limitados. Ejemplos de tales métodos incluyen métodos convencionales, tales como un método que implica el uso de un aparato de agitación, un método que implica el uso de un aparato vibratorio, un método que implica el uso de un generador de ultrasonidos y un método que implica el uso de un aparato de chorro. Con el fin de mantener un estado disperso o disuelto, estos métodos se emplean más preferiblemente en la fase líquida a través de la cual debe pasar un haz de fibras de refuerzo.

60 La fase líquida usada en la presente memoria es agua o un disolvente orgánico. El uso de agua pura o agua industrial es más preferible desde el punto de vista de la eficiencia económica y la productividad. Para facilitar la dispersión del poli(sulfuro de arileno) cíclico, pueden usarse en combinación varios tensioactivos, tales como

tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos. La cantidad de tensioactivos a utilizar no está particularmente limitada, y un ejemplo de un intervalo preferible está entre 0,01 % y 5 % en peso.

Una configuración particularmente preferible de poli(sulfuro de arileno) cíclico es una emulsión o dispersión. En tal caso, un diámetro medio de partícula es preferiblemente de 0,01 a 100 μm , más preferiblemente de 0,05 a 50 μm y más preferiblemente de 0,1 a 20 μm , en términos de un tamaño de dispersión.

Cuando el poli(sulfuro de arileno) cíclico es particulado, un diámetro medio de partícula es preferiblemente de 50 a 300 μm , más preferiblemente de 80 a 250 μm y además preferiblemente de 100 a 200 μm desde el punto de vista de la procesabilidad y la manejabilidad de las partículas. Cuando el poli(sulfuro de arileno) cíclico es fibroso, también, un diámetro medio de fibra es preferiblemente de 0,5 a 50 μm , más preferiblemente de 1 a 30 μm y más preferiblemente aún de 5 a 20 μm . Una longitud media de fibra no está particularmente limitada y un ejemplo de un intervalo preferible está entre 1 mm y 10 mm. Cuando el poli(sulfuro de arileno) cíclico es escamoso, el poli(sulfuro de arileno) cíclico tiene preferiblemente el grosor que es el mismo que el de la partícula y la longitud es preferiblemente de 5 a 100 veces mayor que el grosor.

El diámetro medio de partícula se puede determinar mediante técnicas convencionales, tales como con un analizador de la distribución del tamaño de las partículas por difracción/dispersión con láser. El diámetro medio de la fibra, la longitud media de la fibra y el grosor y la longitud de las escamas se pueden medir fácilmente usando un microscopio óptico. Cuando se mide el diámetro medio de la fibra, la longitud media de la fibra, el grosor y la longitud de las escamas usando un microscopio óptico, la fibra se observa con un aumento de 20 a 100 veces y se puede obtener el promedio de los 400 puntos arbitrarios medidos.

Cuando se utiliza un disolvente orgánico como fase líquida, se puede utilizar cualquier sustancia sin limitación particular, siempre que dicha sustancia no induzca substancialmente reacciones secundarias no preferibles, tales como la inhibición de la polimerización por apertura del anillo debido al calentamiento del poli(sulfuro de arileno) cíclico o degradación o reticulación del poli(sulfuro de arileno) resultante. Ejemplos de los mismos incluyen N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetona, metil etil cetona, dietil cetona, dimetil éter, dipropil éter, tetrahidrofurano, cloroformo, cloruro de metileno, tricloroetileno, dicloroetano, tetracloroetano, clorobenceno, metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, etilenglicol, propilenglicol, fenol, cresol, polietilenglicol, benceno, tolueno y xileno. También, se puede usar un compuesto inorgánico, tal como dióxido de carbono, nitrógeno o agua, como disolvente en forma de fluido supercrítico. Dichos disolventes se pueden usar solos o en combinaciones de dos o más.

Los ejemplos específicos incluyen un método en el que una emulsión o dispersión de poli(sulfuro de arileno) cíclico se alimenta a un tanque de agua y se hace pasar un haz de fibras de refuerzo a través del tanque de agua, un método en el que un haz de fibras de refuerzo pasa a través del tanque de agua con el uso de un flujo de chorro, un método en el que una emulsión o dispersión de poli(sulfuro de arileno) cíclico se pulveriza directamente sobre un haz de fibras de refuerzo.

En el caso del método (2), además, el agua o el disolvente orgánico utilizado se retira más preferiblemente (se seca) después de que se haya permitido que el haz de fibras de refuerzo pase desde el punto de vista de la productividad. Ejemplos de eliminación de líquido incluyen técnicas convencionales, tales como soplado de aire, secado al aire caliente y filtración por succión. En este caso, el porcentaje de agua o el disolvente orgánico a eliminar del material compuesto no está particularmente limitado, y es preferiblemente del 50 % al 100 %, más preferiblemente del 70 % al 100 % y más preferiblemente del 90 % al 100 %. Además, es particularmente preferible que la fase líquida después de retirar el líquido sea recuperada, circulada y reutilizada como un medio de dispersión de poli(sulfuro de arileno) cíclico desde el punto de vista de la productividad.

(3) Un método en el que al menos una forma de poli(sulfuro de arileno) cíclico seleccionada del grupo que consiste en una película, una lámina y una tela no tejida está dispuesta para estar en contacto con el haz de fibras reforzado. El término "película" utilizado en la presente memoria se refiere a poli(sulfuro de arileno) cíclico que tiene un grosor medio de 200 μm o menos y el término "lámina" se refiere a poli(sulfuro de arileno) cíclico que tiene un grosor medio de más de 200 μm . La expresión "tela no tejida" se refiere a una lámina o banda de fibras en la que las fibras están unidireccional o aleatoriamente orientadas y los espacios entre las fibras están unidos por entrelazado, fusión o adhesión. El grosor medio se puede determinar superponiendo una pluralidad de láminas o películas unas encima de otras, midiendo 10 puntos arbitrarios usando calibradores y dividiendo el grosor determinado por el número de láminas o películas superpuestas.

Los ejemplos específicos incluyen un método en el que un haz de fibras de refuerzo se transfiere a un transportador y el poli(sulfuro de arileno) cíclico de tipo película se lamina en cualquiera o ambas superficies del mismo con la ayuda de un rodillo caliente, un método en el que el poli(sulfuro de arileno) cíclico en la forma de una tela no tejida se fija mediante punzonado y un método en el que un haz de fibras de refuerzo se une al poli(sulfuro de arileno) cíclico en forma de una tela no tejida con un chorro de aire.

Desde el punto de vista de la eficiencia económica y la productividad, el poli(sulfuro de arileno) cíclico en cualquier forma se somete preferiblemente a procesamiento de laminación. Cuando es difícil someter el poli(sulfuro de arileno) cíclico al procesamiento de laminación, el poli(sulfuro de arileno) cíclico se procesa preferiblemente en una forma relevante, se aplica sobre un molde de liberación y después se somete a procesamiento de laminación, por ejemplo.

(4) Un método comprende la fusión de poli(sulfuro de arileno) cíclico por calentamiento y alimentación del resultante de modo que esté en contacto con el haz de fibras de refuerzo. En la presente invención, la fusión por calentamiento se puede llevar a cabo con el uso de un aparato convencional, tal como un extrusor, un émbolo o un baño de fusión en caliente. Es preferible que el aparato comprenda una función de transporte del poli(sulfuro de arileno) cíclico fundido, tal como un tornillo y una bomba de engranajes.

Los ejemplos incluyen un método en el que el poli(sulfuro de arileno) cíclico se alimenta con el uso de un extrusor a un troquel de molde, tal como un troquel en T o un troquel hendidura, mientras que la fusión del mismo y un haz de fibras de refuerzo se hace pasar a través del troquel de molde, un método en el que el poli(sulfuro de arileno) cíclico se alimenta a un baño de fusión en caliente con el uso de una bomba de engranajes y se permite que un haz de fibras de refuerzo pase a través del baño de fusión en caliente mientras estira el haz de fibras de refuerzo, un método en el que el poli(sulfuro de arileno) cíclico fundido se alimenta a un recubridor Kiss con el uso de una bomba de émbolo y un haz de fibras de refuerzo se recubre con poli(sulfuro de arileno) cíclico fundido y un método en el que el poli(sulfuro de arileno) cíclico fundido se alimenta a un rodillo giratorio calentado y se permite pasar un haz de fibras de refuerzo sobre la superficie del rodillo.

Los métodos (1) a (4) comprenden preferiblemente una etapa de calentamiento del material compuesto del haz de fibras de refuerzo y del poli(sulfuro de arileno) cíclico preferiblemente de 100 °C a 300 °C, más preferiblemente de 150 °C a 250 °C y, además, preferiblemente de 170 °C a 230 °C. Esta etapa de calentamiento puede reblandecer o fundir poli(sulfuro de arileno) cíclico, el poli(sulfuro de arileno) cíclico reblandecido o fundido puede fijarse más firmemente al haz de fibras de refuerzo. Por lo tanto, tal etapa de calentamiento es ventajosa para aumentar la productividad. Simultáneamente con o inmediatamente después de la etapa de calentamiento, se aplica presión, de manera que el poli(sulfuro de arileno) cíclico puede impregnarse en el haz de fibras de refuerzo y este procedimiento es por lo tanto particularmente preferible. En tal caso, una presión es preferiblemente de 0,1 a 5 MPa, más preferiblemente de 0,3 a 4 MPa y aún más preferiblemente de 0,5 a 3 MPa desde el punto de vista de la productividad.

Ejemplos específicos incluyen un método en el que se proporciona una pluralidad de rodillos de compresión en la cámara calentada y se permite que el material compuesto pase a través de la misma, un método en el que se proporcionan rodillos de calandrado por encima y por debajo en la cámara calentada y se permite que el material compuesto pase entre ellos y un método en el que el calentamiento y la presurización se llevan a cabo simultáneamente con el uso de un rodillo caliente.

Es más preferible que un haz de fibras de refuerzo sea sometido a abertura de fibra antes de realizar los métodos (1) a (4). La expresión "abertura de fibra" utilizado en la presente memoria se refiere a una operación para separar fibras de un haz de fibras de refuerzo convergente, que puede mejorar adicionalmente la impregnación del poli(sulfuro de arileno) cíclico. A través de la apertura de la fibra, se reduce el grosor del haz de fibras de refuerzo. Si la anchura y el grosor del haz de fibras de refuerzo antes de la apertura de la fibra se designan como b_1 (mm) y a_1 (μm) y la anchura y el grosor del haz de fibras de refuerzo después de la apertura de la fibra se designan b_2 (mm) y a_2 (μm), la relación de la apertura de la fibra; es decir, $(b_2/a_2)/(b_1/a_1)$, es preferiblemente 2,0 o superior y además preferiblemente 2,5 o más.

Un método para abrir fibras de un haz de fibras de refuerzo no está particularmente limitado. Ejemplos de métodos que se pueden emplear incluyen un método en el que se permite que el haz de fibras pase alternativamente a través de pares de cilindros cóncavos-convexos, un método en el que se utiliza un rodillo de tipo tambor, un método en el que se aplica una fluctuación de tensión a una oscilación axial, un método en el que la tensión de un haz de fibras de refuerzo fluctúa con el uso de dos cuerpos de fricción que se mueven vertical y recíprocamente y un método en el que se pulveriza aire sobre un haz de fibras de refuerzo.

La etapa (III) comprende calentar el material compuesto de un haz de fibras de refuerzo y el poli(sulfuro de arileno) cíclico obtenido en la etapa (II) y es importante someter el poli(sulfuro de arileno) cíclico a polimerización por apertura de anillo mediante calentamiento para convertir el mismo en poli(sulfuro de arileno). La temperatura de calentamiento es de 200 °C a 450 °C, preferiblemente de 230 °C a 420 °C, más preferiblemente de 250 °C a 400 °C y aún más preferiblemente de 280 °C a 380 °C. Cuando la temperatura de calentamiento es inferior a 200 °C, la polimerización por apertura de anillo no se desarrollará suficientemente y el sustrato de moldeo reforzado con fibras resultante contendrá desventajosamente cantidades excesivas de poli(sulfuro de arileno) cíclico de bajo peso molecular y tendrá una moldeabilidad insuficiente. Además, requeriría demasiado tiempo completar la polimerización por apertura del anillo y puede deteriorar desventajosamente la productividad. Cuando la temperatura de calentamiento supera los 450 °C, pueden producirse ocasionalmente reacciones secundarias desfavorables, tales como la degradación del poli(sulfuro de arileno) cíclico y del poli(sulfuro de arileno).

Es preferible un tiempo de reacción más corto hasta que se lleva a cabo la polimerización por apertura del anillo en la etapa (III) porque la duración de la etapa puede acortarse, la velocidad de extracción puede aumentarse o por otras razones. Por lo tanto, un tiempo de reacción más corto es preferible en términos de excelente productividad y eficiencia económica. El tiempo de reacción es preferiblemente 30 minutos o más corto, más preferiblemente 10 minutos o más corto y aún más preferiblemente 3 minutos o más corto. El límite inferior del tiempo de reacción no está particularmente limitado, y puede ser de 0,5 minutos o más, por ejemplo.

En la etapa (III), es preferible que el poli(sulfuro de arileno) cíclico se caliente en una atmósfera no oxidante durante la polimerización por apertura del anillo, con el fin de eliminar reacciones secundarias desfavorables, tales como reticulación o degradación. La expresión "atmósfera no oxidante" utilizada en la presente memoria se refiere a una atmósfera en la que una concentración de oxígeno es del 5 % en volumen o inferior, preferiblemente del 2 % en

volumen o inferior y además preferiblemente una atmósfera libre de oxígeno; es decir, una atmósfera de gas inerte, tal como una atmósfera de nitrógeno, helio o argón. Una atmósfera de nitrógeno es particularmente preferible desde el punto de vista de la eficiencia económica y la manejabilidad.

5 Además, el calentamiento se lleva a cabo preferiblemente a presión reducida de 0,1 a 50 kPa en la etapa (III). Más preferiblemente, la atmósfera en el sistema de reacción se convierte primero en una atmósfera no oxidante y después se ajusta a una condición de presión reducida. La expresión "presión reducida" utilizado en la presente memoria se refiere a una atmósfera en el sistema de reacción que es inferior a la presión atmosférica. Es más preferiblemente de 0,1 a 20 kPa, y más preferiblemente de 0,1 a 10 kPa.

10 En la etapa (III), además, se aplica preferiblemente una presión simultáneamente con o después del calentamiento, de manera que se puede potenciar adicionalmente la impregnación de un haz de fibras de refuerzo con poli(sulfuro de arileno). Una presión es preferiblemente de 0,5 a 10 MPa, más preferiblemente de 1 a 8 MPa y aún más preferiblemente de 2 a 6 MPa, desde el punto de vista del equilibrio entre la propiedad de impregnación y la productividad.

15 Los ejemplos específicos incluyen un método en el que el material compuesto se hace pasar a través del sistema sustituido con nitrógeno mientras se aplica presión por una prensa de doble cinta desde arriba y desde abajo, un método en el que el material compuesto se hace pasar a través de una pluralidad de rodillos de calandrado mientras se aplica presión en el horno de calentamiento sustituido con nitrógeno y un método en el que los materiales compuestos se colocan en moldes de prensa a alta temperatura, los espacios entre moldes de prensa se sellan y se presurizan, la atmósfera del interior de los moldes se sustituye simultáneamente con nitrógeno, se lleva a cabo la polimerización por apertura del anillo a presión reducida, los espacios entre los moldes de prensa se liberan después de la terminación de la polimerización por apertura del anillo y seguidamente se extraen los materiales compuestos.

20 La etapa (IV) comprende enfriar y extraer el compuesto obtenido en la etapa (III). Las técnicas de enfriamiento no están particularmente limitadas, y se pueden emplear las técnicas convencionales, tales como un método de enfriamiento por pulverización de aire, un método de enfriamiento que implica la pulverización de agua de refrigeración, un método que comprende permitir que el material compuesto pase a través de un baño de enfriamiento y un método que comprende permitir que el material compuesto pase a través de una placa de enfriamiento.

25 La velocidad de extracción en la etapa (IV) afecta directamente a la velocidad de la etapa, cuando el sustrato de moldeo reforzado con fibras se produce en línea. Por lo tanto, tal velocidad es preferiblemente lo más alta posible desde el punto de vista de la eficiencia económica y la productividad. La velocidad de extracción es preferiblemente de 5 a 100 m/min, más preferiblemente de 10 a 100 m/min y aún más preferiblemente de 20 a 100 m/min.

30 Los ejemplos específicos incluyen un método que comprende extraer con el uso de un rodillo de compresión, un método que comprende rebobinar con el uso de una bobinadora de tambor y un método que comprende sujetar un sustrato con un dispositivo y extraer el sustrato junto con el dispositivo. Cuando se extrae un sustrato, se puede cortar parcialmente un sustrato con una cortadora, se puede procesar en forma de una lámina de una longitud dada con el uso de un cortador de guillotina o similar, se puede cortar en una longitud dada con el uso de un cortador de hebras, o puede mantenerse en forma de un rollo.

35 El método para producir un sustrato de moldeo reforzado con fibras puede implicar otros procesos, siempre y cuando los efectos de los mismos no se vean afectados negativamente. Ejemplos de otros procesos incluyen irradiación con haz de electrones, tratamiento con plasma, aplicación de un campo magnético intenso, laminación del material de superficie, aplicación de película de protección y después procesos de curado.

40 El sustrato de moldeo reforzado con fibras obtenido por el método de producción anterior comprende preferiblemente poli(sulfuro de arileno) y fibra de refuerzo en una proporción de 10 a 50:50 a 90 % en peso, más preferiblemente de 20 a 40:60 a 80 % en peso y aún más preferiblemente de 25 a 35:65 a 75 % en peso, desde el punto de vista del equilibrio entre la moldeabilidad y las propiedades dinámicas del producto moldeado resultante. Dicha relación de peso se puede realizar fácilmente regulando las cantidades del haz de fibras de refuerzo y el poli(sulfuro de arileno) cíclico que se va a alimentar. Por ejemplo, la cantidad de haz de fibras de refuerzo que se va a alimentar puede ajustarse regulando la velocidad de extracción en la etapa (IV) y la cantidad de poli(sulfuro de arileno) cíclico que se va a alimentar puede ajustarse usando un alimentador de dosificación en la etapa (II).

45 De acuerdo con este método de producción, se pueden producir sustratos que tienen diferentes velocidades de impregnación de acuerdo con las aplicaciones y propósitos del sustrato de moldeo reforzado con fibras. Ejemplos de los mismos incluyen un preimpregnado muy impregnado, un semi-impregnado medio impregnado y un tejido poco impregnado. En general, los sustratos muy impregnados son eficaces en términos de que el moldeo se realiza en un corto período de tiempo; aunque dicha efectividad está en una correlación de compensación con la conformación en la configuración curvada.

65

De acuerdo con el primer ejemplo preferible del sustrato de moldeo reforzado con fibras obtenido por el método de producción anterior, por consiguiente, un porcentaje de un sustrato de moldeo que está impregnado con poli(sulfuro de arileno) es de 80 % a 100 %. Esto es excelente en términos de producción de un producto moldeado de una forma plana más simple con buena productividad.

5 Según el segundo ejemplo preferible del sustrato de moldeo reforzado con fibras obtenido por el método de producción anterior, un porcentaje de un sustrato moldeado que está impregnado con poli(sulfuro de arileno) es del 20 % a menos del 80 %. Este método es excelente en el sentido de que el sustrato se puede conformar en una configuración curvada de un grado dado y se puede minimizar la productividad en el momento del moldeo.

10 De acuerdo con el tercer ejemplo preferible del sustrato de moldeo reforzado con fibras obtenido por este método de producción, un porcentaje de un sustrato de moldeo que está impregnado con poli(sulfuro de arileno) es de 0 % a menos de 20 %. Tal porcentaje de impregnación es excelente en términos de producción de un producto moldeado de una configuración más complicada o de un producto moldeado que no está necesariamente completamente impregnado.

15 La impregnación está representada por un porcentaje (%) que se determina observando una sección transversal del sustrato de moldeo reforzado con fibras utilizando un microscopio óptico y dividiendo el área de poli(sulfuro de arileno) que está impregnada por un total de dicha área y un área vacía. Cuando se miden áreas usando un microscopio óptico, se ajusta a un aumento de 20 a 100 veces, se miden 20 imágenes arbitrarias y se puede determinar un promedio.

20 Un porcentaje de impregnación puede ser regulado ajustando una temperatura o presión al combinar poli(sulfuro de arileno) cíclico en la etapa (II) o una temperatura o presión cuando se somete el poli(sulfuro de arileno) cíclico a polimerización por apertura de anillo para convertir en poli(sulfuro de arileno) en la etapa (III). A medida que la temperatura o presión se eleva, en general, se puede mejorar un porcentaje de impregnación. Además, una configuración de poli(sulfuro de arileno) cíclico más pequeña puede mejorar adicionalmente la propiedad de impregnación.

25 El sustrato de moldeo reforzado con fibras así obtenido puede ser sometido a técnicas de moldeo con excelente productividad, tales como moldeo en autoclave, moldeo por prensado, moldeo por bobinado de filamentos y moldeo por estampado. El moldeo a corto plazo puede realizarse debido al uso de una resina termoplástica como resina de matriz. Además, el moldeo por integración, tal como el moldeo con inserción o el moldeo con encastre puede realizarse fácilmente. Además, se pueden emplear después del moldeo técnicas de adhesión que tienen una buena productividad, tal como una rectificación por calentamiento, adherencia por calor, adherencia por oscilación y adherencia ultrasónica. Los productos moldeados resultantes reflejan las características del poli(sulfuro de arileno), es decir, los productos son excelentes en termorresistencia, resistencia química, propiedades dinámicas e incombustibilidad y los productos pueden ser sometidos a varias aplicaciones.

30 Por ejemplo, tales productos pueden ser sometidos a una amplia variedad de aplicaciones tales como: partes, elementos y paneles exteriores de automóviles; piezas, miembros y paneles exteriores de aeronaves, tales como compartimentos del tren de aterrizaje, aletas de punta de ala, deflectores, bordes, timones, carenados y costillas; partes de la carcasa y elementos para equipos eléctricos/electrónicos y equipos OA, tales como ordenadores personales, pantallas, teléfonos móviles y aparatos digitales personales; partes y elementos relacionados con el deporte, tales como diversos tipos de raquetas, varillas de palos de golf, yates, tablas, artículos de esquí y cañas de pescar; materiales industriales, tales como varillas, paneles, pisos, juntas, bisagras y engranajes; y partes artificiales relacionadas con los satélites

50 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra esquemáticamente una realización de un material compuesto de un haz de fibras de refuerzo (A) y un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) o poli(sulfuro de arileno) (B').

La figura 2 muestra esquemáticamente una realización preferible del material de moldeo de la presente invención.

55 La figura 3 muestra esquemáticamente un ejemplo de una configuración en sección transversal del material de moldeo de acuerdo con una realización preferible de la presente invención en una dirección axial.

La figura 4 muestra esquemáticamente un ejemplo de una configuración en sección transversal del material de moldeo de acuerdo con una realización preferible de la presente invención en una dirección axial.

La figura 5 muestra esquemáticamente un ejemplo de una configuración en sección transversal del material de moldeo de acuerdo con una realización preferible de la presente invención en una dirección axial.

La figura 6 muestra esquemáticamente un ejemplo de una configuración en sección transversal del material de moldeo de acuerdo con una realización preferible de la presente invención en una dirección axial.

La figura 7 muestra esquemáticamente un ejemplo de una configuración en sección transversal del material de moldeo de acuerdo con una realización preferible de la presente invención en una dirección ortogonal.

65 La figura 8 muestra esquemáticamente un ejemplo de una configuración en sección transversal del material de moldeo de acuerdo con una realización preferible de la presente invención en una dirección ortogonal.

La figura 9 muestra esquemáticamente un ejemplo de una configuración en sección transversal del material de moldeado de acuerdo con una realización preferible de la presente invención en una dirección ortogonal.

La figura 10 muestra esquemáticamente un ejemplo de una configuración en sección transversal del material de moldeado de acuerdo con una realización preferible de la presente invención en una dirección ortogonal.

5 La figura 11 muestra esquemáticamente un ejemplo de una configuración en sección transversal del material de moldeado de acuerdo con una realización preferible de la presente invención en una dirección ortogonal.

Descripción de los números de referencia usados en las Figs. 1 a 11

- 10 1: Haz de fibras de refuerzo (A)
 2: Prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) o poli(sulfuro de arileno) (B')
 3: Material compuesto del haz de fibras de refuerzo (A) y prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) o poli(sulfuro de arileno) (B')
 4: Resina termoplástica (C)

15 La figura 12 muestra el aparato usado para un método para la producción de un sustrato de moldeado reforzado con fibras.

La figura 13 muestra el aparato usado para un método para la producción de un sustrato de moldeado reforzado con fibras.

20 La figura 14 muestra el aparato usado para un método para la producción de un sustrato de moldeado reforzado con fibras.

Descripción de los números de referencia usados en las Figs. 12 a 14

- 25 1, 21, 41: Barra laminadora
 2: Baño de impregnación
 3: Rodillo giratorio
 4: Horno de secado de aire caliente
 5: Prensa de doble cinta
 6, 24, 43: Rodillo de compresión
 30 7, 26, 45: Calentador infrarrojo
 8: Bomba
 9: Cámara
 10, 31, 48: Entrada de aire
 11, 32, 49: Placa de enfriamiento
 35 12: Cortador de guillotina
 13, 33, 50: Haz de fibras de refuerzo
 14, 34, 51: Sustrato de moldeado reforzado con fibras
 22: Cinta transportadora
 23: Rodillo de impregnación
 40 25, 44: Bobinadora de tambor
 27: Bobinadora de rebobinado
 28: Rodillo caliente
 29: Bobinadora de recogida
 30, 47: Cámara de calefacción
 45 42: Rodillo de calandrado
 46: Dosificadores de polvo

Los Ejemplos 1 a 5 ilustran un material de moldeado de acuerdo con la reivindicación 1 adjunta.

50 Ejemplos

La presente invención se describe con mayor detalle con referencia a los siguientes ejemplos.

Las técnicas de evaluación empleadas en la presente invención se describen a continuación.

55 (1) Peso molecular promedio en peso del prepolímero de poli(sulfuro de arileno)

El peso molecular promedio en peso (Mw) del prepolímero de poli(sulfuro de arileno) se determinó por cromatografía de permeación de gel (GPC) en términos del peso molecular promedio en peso (Mw) del poliestireno.

60 En los Ejemplos 9 a 11, las muestras de prepolímero de poli(sulfuro de arileno) preparadas en los ejemplos de referencia se sometieron a medición. Para separar el haz de fibras de refuerzo y el poli(sulfuro de arileno) del sustrato de moldeado reforzado con fibras, se llevó a cabo el reflujado utilizando un extractor Soxhlet usando 1-cloronaftaleno a 210 °C durante 6 horas y el poli(sulfuro de arileno) extraído se sometió a medición. Las condiciones de medición por GPC se describen a continuación.

65

Aparato: Senshu SSC-7100 (nombre de columna: Senshu GPC3506)
 Eluyente: 1- cloronaftaleno; caudal: 1,0 ml/min
 Temperatura de la columna: 210 °C; temperatura del detector: 210 °C

5 (2) Punto de fusión del prepolímero de poli(sulfuro de arileno)

Se midió un punto de fusión de acuerdo con JIS K7121 (1987), se usó un sistema DSC TA 3000 (Mettler), se llevó a cabo la medición a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 °C/min y la temperatura máxima de fusión se designó como punto de fusión.

10

(3) Peso molecular promedio en peso del poli(sulfuro de arileno)

El peso molecular promedio en peso del poli(sulfuro de arileno) se determinó por cromatografía de permeación de gel (GPC) en términos del peso molecular promedio en peso (Mw) y del peso molecular promedio en número (Mn) del poliestireno. El grado de dispersión (Mw/Mn) se determinó basándose en el peso molecular medido. Las condiciones de medición de la GPC se describen a continuación.

15

Aparato: Senshu SSC-7100 (nombre de columna: Senshu GPC3506)
 Eluyente: 1- cloronaftaleno; caudal: 1,0 ml/min
 Temperatura de la columna: 210 °C; temperatura del detector: 210 °C

20

(4) Disminución de peso resultante del calentamiento del poli(sulfuro de arileno)

El porcentaje de disminución del peso se midió usando un analizador termogravimétrico (TGA7, Perkin Elmer) en las siguientes condiciones. Como muestras se utilizaron granos finos de 2 mm o menos.

25

Atmósfera de medición: corriente de nitrógeno (pureza: 99,99 % o superior)
 Peso de las muestras cargadas; aproximadamente 10 mg
 Condiciones de medición:

30

- (a) retención a la temperatura programada de 50 °C durante 1 minuto y
- (b) aumento de la temperatura desde la temperatura programada de 50 °C hasta 400 °C a 20 °C/min.

Se determinó el porcentaje de disminución del peso, ΔW_r , mediante la fórmula (1) anterior basándose en el peso de la muestra a 330 °C con relación al peso de la muestra a 100 °C en el aumento de temperatura en (b) anterior.

35

(5) Diámetro medio de las partículas de polvo de poli(sulfuro de arileno)

El diámetro medio de las partículas se midió usando un analizador de distribución del tamaño de las partículas de difracción por láser (LMS-24, Seishin Enterprise Co., Ltd.).

40

(6) Peso del sustrato de moldeo

Se cortó una lámina de 50 mm x 50 mm del sustrato de moldeo y se determinó su peso, W (g). El peso del sustrato se puede determinar por la fórmula: $W \times 400$ (g/m²).

45

(7) Porcentaje de sustrato de moldeo reforzado con fibras impregnado

La expresión "porcentaje ... impregnado" utilizada en la presente invención se refiere a un grado de impregnación de la resina en el haz de fibras de refuerzo del sustrato de moldeo reforzado con fibras. En la presente invención, el sustrato de moldeo reforzado con fibras producido se corta y se observa una sección transversal de aproximadamente 10 mm en la dirección de la anchura usando un microscopio óptico. En este caso, se puede observar una sección transversal (redonda u ovalada), una porción de resina y un hueco de un haz de fibras de refuerzo. Una región que conecta fibras que forman la capa más externa del haz de fibras es el interior del haz de fibras y una zona de la porción de resina dentro de esta región se divide por un total del área y el área vacía para determinar el porcentaje de impregnación (%). Las áreas se miden usando software de imagen, binarizando la porción de resina y el vacío con contraste, y analizando el resultado.

50

55

(8) Longitud media de la fibra de la fibra refuerzo contenida en el producto moldeado obtenido con el uso de un material de moldeo

60

Parte del producto moldeado se cortó y se calentó en un horno eléctrico de aire a 500 °C durante 30 minutos y la resina termoplástica se extrajo completamente por incineración para separar las fibras de refuerzo. Se extrajeron al azar al menos 400 fibras de refuerzo separadas, se midió su longitud usando un microscopio óptico hasta el nivel de μm y se determinó la longitud media ponderada al peso de la fibra (Lw) y la longitud media ponderada al número de las fibras (Ln) mediante la siguiente fórmula.

65

Longitud media ponderada al peso de la fibra = $(Lw) = \Sigma(Li \times Wi/100)$

Longitud media ponderada al número de las fibras = $(\Sigma Li)/Ntotal$

- 5 Li: Longitud de la fibra medida (i = 1, 2, 3, ..., n)
 Wi: Fracción ponderada al peso de la fibra de la longitud de la fibra Li (i = 1, 2, 3, ..., n)
 Ntotal: Número total de fibras sometidas a medición de la longitud de la fibra

(9) Densidad del producto moldeado obtenido con el uso de un material de moldeo

10 La densidad se midió de acuerdo con el método A definido en JIS K7112 (1999) 5 (sustitución en agua). Se cortó una pieza de ensayo de 1 cm x 1 cm del producto moldeado y la pieza de ensayo se introdujo en un recipiente de vidrio termorresistente, el recipiente se sometió a secado al vacío a 80 °C durante 12 horas y la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente usando un desecador impidiendo la absorción de humedad. Se utilizó etanol como una solución de remojo.

(10) Prueba de flexión del producto moldeado obtenido con el uso de material de moldeo

20 Se midió la resistencia a la flexión y el módulo de flexión de acuerdo con la norma ASTM D790 (1997) ajustando la amplitud del soporte a 100 mm usando un dispositivo de curvatura de tres puntos (indentador: 10 mm, punto de fulcro: 10 mm) 5,3 mm/min. Como dispositivo de prueba se utilizó un medidor universal "INSTRON[®]" (modelo: 4201, Instron Corp.).

(11) Ensayo de impacto Izod de productos moldeados obtenidos usando material de moldeo

25 Se realizó un ensayo de impacto Izod con muescas de acuerdo con ASTM D256 (1993). Se midió la resistencia al impacto Izod (J/m) usando la pieza de ensayo que tenía un grosor de 3,2 mm y un contenido de humedad de 0,1 % en peso o inferior.

30 (12) Evaluación del aspecto del producto moldeado obtenido usando material de moldeo

35 Se inspeccionó visualmente la superficie del producto moldeado plano obtenido mediante moldeo por inyección (anchura: 150 mm, longitud: 150 mm, grosor: 1,2 mm) y se midió por inspección visual el número de defectos de dispersión de la fibra de refuerzo (es decir, hinchazón o formación de ampollas). Se sometieron 20 muestras a medición, se dividió el número total de defectos de dispersión por el número de muestras para determinar un número medio de defectos, se designó el número determinado de defectos como patrón de evaluación y se evaluó de acuerdo con los cuatro grados mostrado a continuación.

- 40 ○○: No se observan defectos de dispersión en los productos moldeados. El aspecto superficial es particularmente bueno.
 ○: El número medio de defectos es menor que 0,1/producto. El aspecto superficial es bueno.
 Δ: El número medio de defectos es de 0,1 a 0,5/producto. El aspecto superficial es algo deficiente.
 x: El número medio de defectos es superior a 0,5/producto. Se observan defectos de dispersión en todos los productos moldeados. El aspecto superficial es malo.

45 (13) Evaluación de la contaminación ambiental cuando se realiza moldeo por inyección usando material de moldeo

50 Con respecto a la generación de gas cuando se realiza el moldeo por inyección a una temperatura dada, se inspeccionan visualmente las condiciones de eyección de humo blanco que implican un olor anormal de la boquilla de eyección y los defectos superficiales (es decir, quemado, traza de un gas, vacío) de un producto moldeado plano resultante del moldeo por inyección (anchura: 150 mm, longitud: 150 mm, grosor: 1,2 mm). La evaluación se realiza de acuerdo con los 4 criterios siguientes y los resultados de la evaluación de "o" o superior son aceptables.

- 55 ○○: No se observa olor anormal ni humo blanco y no se observan defectos en las superficies de los productos moldeados.
 ○: Aunque no se observa olor anormal, se observa una pequeña cantidad de humo blanco. No se observan defectos en las superficies de los productos moldeados.
 Δ Se observa humo blanco con un olor anormal. No se observan defectos en las superficies de los productos moldeados.
 x: Se observa humo blanco con un olor anormal. Se observan defectos en las superficies de los productos moldeados.

60 x: Se observa humo blanco con un olor anormal. Se observan defectos en las superficies de los productos moldeados.

(Ejemplo de referencia 1)

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

5 Se cargaron 118 kg de hidrosulfuro sódico al 47,5 % (1.000 moles), 42,3 kg de hidróxido sódico al 96 % (1.014 moles), 163 kg de N-metil-2-pirrolidona (en lo sucesivo ocasionalmente abreviado como "NMP", 1.646 moles), 24,6 kg de acetato de sodio (300 moles) y 150 kg de agua de intercambio iónico en un autoclave de 1.000 litros equipado con un agitador, el interior del autoclave se calentó gradualmente a 240 °C durante el período de 3 horas a la presión normal mientras se introducía nitrógeno, se eliminaron 211 kg de agua y 4 kg de NMP por destilación a través de una columna de rectificación y el recipiente de reacción se enfrió luego a 160 °C. Se dispersaron al exterior del sistema de reacción 0,02 moles de sulfuro de hidrógeno por mol de un componente de azufre que se había cargado durante esta operación de eliminación de líquido.

10
15 Posteriormente, se añadieron 147 kg de p-diclorobenceno (1.004 moles) y 129 kg de NMP (1.300 moles) y el recipiente de reacción se cerró herméticamente bajo la atmósfera de gas nitrógeno. La temperatura se elevó a 270 °C a 0,6 °C/min con agitación a 240 rpm y se mantuvo a esta temperatura durante 140 minutos. Mediante la inyección de 18 kg de agua (1.000 moles) durante el período de 15 minutos, la temperatura se redujo hasta 250 °C a 1,3 °C/min. A continuación, la temperatura se redujo hasta 220 °C a 0,4 °C/min y se enfrió rápidamente hasta aproximadamente la temperatura ambiente para obtener la suspensión (A). La suspensión (A) se diluyó con 376 kg de NMP para obtener la suspensión (B).

20
25 La suspensión (B) (14,3 kg), que se había calentado a 80 °C, se separó por filtración a través de un tamiz (malla 80; abertura 0,175 mm) y se obtuvo una resina de PPS gruesa y 10 kg de suspensión (C). La suspensión (C) se cargó en un evaporador rotatorio, la atmósfera se sustituyó con nitrógeno y la suspensión (C) se trató a presión reducida a 100 °C hasta 160 °C durante 1,5 horas, seguido de tratamiento en un secador de vacío a 160 °C durante 1 hora. La cantidad de NMP en el sólido obtenido fue de 3 % en peso.

30 Después de que se añadieron al sólido 12 kg de agua de intercambio iónico (1,2 veces mayor que la cantidad de suspensión (C)), el resultante se agitó a 70 °C durante 30 minutos para obtener de nuevo una suspensión. La suspensión resultante se filtró por succión a través de un filtro de vidrio que tenía aberturas de 10 a 16 µm. A la torta blanca resultante, se añadieron 12 kg de agua de intercambio iónico, se agitó el resultante a 70 °C durante 30 minutos para preparar de nuevo una suspensión, se realizó la filtración por succión de la misma manera y se llevó a cabo el secado al vacío a 70 °C durante 5 horas para obtener 100 g de oligómero de poli(sulfuro de fenileno). Se repitió el procedimiento anterior hasta que la cantidad de prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) alcanzó el nivel dado.

35
40 Se fraccionaron 4 g del oligómero de poli(sulfuro de fenileno) obtenido y se sometieron a extracción Soxhlet con 120 g de cloroformo durante 3 horas. El cloroformo se eliminó del extracto obtenido por destilación, se añadieron de nuevo 20 g de cloroformo al sólido resultante y el resultante se disolvió a temperatura ambiente para obtener una mezcla en suspensión. La mezcla resultante se añadió lentamente gota a gota a 250 g de metanol con agitación, el precipitado se filtró por succión a través de un filtro de vidrio que tenía aberturas de 10 a 16 µm y la torta blanca resultante se secó al vacío a 70 °C durante 3 horas para obtener polvo blanco.

45 El peso molecular promedio en peso del polvo blanco era 900. El polvo blanco se sometió a espectroscopia de absorción infrarroja y se encontró que era poli(sulfuro de fenileno) basado en el espectro de absorción. Además, las propiedades térmicas del polvo blanco se analizaron utilizando un calorímetro de barrido diferencial (velocidad de aumento de temperatura: 40 °C /min). Como resultado, se encontró que el polvo blanco mostraba una endotermia extensa a aproximadamente 200 °C a 260 °C y una temperatura máxima a 215 °C.

50 Además, se realizó una cromatografía líquida de alto rendimiento para separar componentes entre sí, se sometieron los componentes a análisis espectral de masas y se obtuvo información del peso molecular a través de MALDI-TOF-MS. Por lo tanto, se encontró que el polvo blanco era una mezcla que comprendía poli(sulfuro de fenileno) cíclico que tenía de 4 a 11 unidades repetidas y poli(sulfuro de fenileno) lineal que tenía de 2 a 11 unidades repetidas y la relación entre poli(sulfuro de fenileno) cíclico y poli(sulfuro de fenileno) lineal era 9:1 en peso.

55 El prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) obtenido se sometió a rotura de escarcha, el resultante se sometió a continuación a clasificación mecánica usando una malla para obtener partículas de prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) (P) con un diámetro medio de partícula de 120 µm. Las partículas de prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) (P) se mezclaron con agua industrial que contenía 0,03 % en peso de un tensioactivo y la mezcla se agitó forzosamente mediante un homogeneizador de alta presión para preparar una dispersión (L) (diámetro medio de partícula: 8 µm; concentración de sólidos: 10 %).

60 El prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se disolvió desde 200 °C hasta 300 °C, el prepolímero disuelto se recubrió hasta un grosor dado en un papel antiadhesivo utilizando un revestidor de cuchillas y se preparó una película (F) que tenía un peso de 25 g/m².

65

(Ejemplo de referencia 2)

Se cargaron 2.383 g de hidrosulfuro sódico al 47 % (20,0 moles) (Sankyo Chemical Co., Ltd.), 831 g de hidróxido sódico al 96 % (19,9 moles), 3.960 g de NMP (40,0 moles) y 3.000 g de agua de intercambio iónico en un autoclave de 20 litros equipado con un agitador y una válvula en el fondo, el interior del autoclave se calentó gradualmente a 225 °C durante el período de 3 horas a la presión normal mientras se introducía nitrógeno, 4.200 g de agua y 80 G de NMP se eliminaron por destilación y el recipiente de reacción se enfrió a continuación hasta 160 °C. La cantidad de humedad que quedaba en el sistema de reacción fue 0,17 moles por mol del sulfuro de metal alcalino cargado. La cantidad de sulfuro de hidrógeno dispersado fue 0,021 moles por mol del sulfuro de metal alcalino cargado.

Posteriormente, se añadieron 2.942 g de p-diclorobenceno (20,0 moles, Sigma-Aldrich) y 1.515 g de NMP (15,3 moles) y el recipiente de reacción se cerró herméticamente bajo la atmósfera de gas nitrógeno. A continuación, se elevó la temperatura desde 200 °C hasta 227 °C a 0,8 °C/min con agitación a 400 rpm, se elevó a 274 °C a 0,6 °C/min, se mantuvo a 274 °C durante 50 minutos y después se elevó hasta 282 °C. Se abrió una válvula de drenaje en la parte inferior del autoclave, se descargó el contenido en un recipiente equipado con un agitador durante el período de 15 minutos mientras se aplicaba una presión con nitrógeno, la mayoría del NMP se eliminó por agitación a 250 °C durante un tiempo y se recuperó un sólido que contenía poli(sulfuro de fenileno) y una sal.

El sólido resultante y 15.120 g de agua de intercambio iónico se introdujeron en un autoclave equipado con un agitador, se lavaron a 70 °C durante 30 minutos y después se filtraron por succión a través de un filtro de vidrio. Posteriormente, se vertieron 17.280 g de agua de intercambio iónico, la cual se había calentado a 70 °C, en el filtro de vidrio y se obtuvo una torta mediante filtración por succión. La torta resultante y 11.880 g de agua de intercambio iónico se cargaron en un autoclave equipado con un agitador, la atmósfera dentro del autoclave se sustituyó con nitrógeno y la temperatura se elevó hasta 192 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. A continuación, el autoclave se enfrió y se retiró el contenido. El contenido se filtró por succión a través de un filtro de vidrio, se vertieron 17.280 g de agua de intercambio iónico a 70 °C y se obtuvo una torta mediante filtración por succión. La torta resultante se sometió a secado al aire caliente a 80 °C y se secó ulteriormente a vacío a 120 °C durante 24 horas para obtener poli(sulfuro de fenileno) seco.

El poli(sulfuro de fenileno) (PPS) obtenido tenía un peso molecular promedio en peso de 20.000, el grado de dispersión de 3,8 y la viscosidad en estado fundido de 12 Pa.s (temperatura de medición: 300 °C, velocidad de corte 200/seg).

(Ejemplo de referencia 3)

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

Se cargaron 16,54 kg de hidrosulfuro sódico al 47,5 % (140 moles), 5,92 kg de hidróxido sódico al 96 % (142 moles), 22,88 kg de N-metil-2- pirrolidona (en lo sucesivo ocasionalmente abreviado como "NMP", 232 moles), 3,44 kg de acetato de sodio (42 moles) y 21 kg de agua de intercambio iónico en un autoclave de 150 litros equipado con un agitador, el interior del autoclave se calentó gradualmente hasta 240 °C durante el período de aproximadamente 3 horas a la presión normal mientras se introducía nitrógeno, se eliminaron 30 kg de agua y 550 g de NMP por destilación a través de una columna rectificadora y después se enfrió el recipiente de reacción a 160 °C. Se dispersaron al exterior del sistema de reacción 0,02 moles de sulfuro de hidrógeno por mol de un componente de azufre que se había cargado durante esta operación de eliminación de líquido.

Posteriormente, se añadieron 20,6 kg de p-diclorobenceno (140,6 moles) y 18 kg de NMP (182 moles) y el recipiente de reacción se selló herméticamente bajo la atmósfera de gas nitrógeno. La temperatura se elevó hasta 270 °C a 0,6 °C/min con agitación a 240 rpm y se mantuvo a esta temperatura durante 140 minutos. Mediante la inyección de 2,52 kg de agua (105 moles) durante el período de 15 minutos, la temperatura se redujo hasta 250 °C a 1,3 °C/min. A continuación, se redujo la temperatura hasta 220 °C a 0,4 °C/min y se redujo rápidamente hasta aproximadamente la temperatura ambiente para obtener 80 kg de suspensión (A). La suspensión (A) se diluyó con 52 kg de NMP para obtener la suspensión (B).

La suspensión (B) (132 kg), que se había calentado a 80 °C, se separó por filtración a través de un tamiz malla 80; abertura: 0,175 mm), y se obtuvo una resina de PPS gruesa y 100 kg de suspensión (C). La suspensión (C) se cargó en un evaporador rotatorio, la atmósfera se sustituyó con nitrógeno y la suspensión (C) se trató a presión reducida a 100 °C hasta 160 °C durante 1,5 horas, seguido de tratamiento en un secador de vacío a 160 °C durante 1 hora. La cantidad de NMP en el sólido obtenido fue de 3 % en peso.

Después de añadir 120 kg de agua de intercambio iónico (1,2 veces mayor que la cantidad de suspensión (C) al sólido, el resultante se agitó a 70 °C durante 30 minutos para obtener de nuevo una suspensión. La suspensión resultante se filtró por succión a través de un filtro de vidrio que tenía aberturas de 10 a 16 µm. A la torta blanca resultante, se añadieron 120 kg de agua de intercambio iónico, se agitó el resultante a 70 °C durante 30 minutos para preparar de nuevo una suspensión, se realizó la filtración por succión de la misma manera y se llevó a cabo el secado al vacío a 70 °C durante 5 horas para obtener 1,2 kg de oligómero de poli(sulfuro de fenileno).

El oligómero de poli(sulfuro de fenileno) obtenido se sometió adicionalmente a extracción Soxhlet con 36 kg de cloroformo durante 3 horas. El cloroformo se retiró del extracto obtenido por destilación, se añadieron 6 kg de cloroformo al sólido resultante de nuevo y el resultante se disolvió a temperatura ambiente para obtener una mezcla en suspensión. La mezcla resultante se añadió lentamente gota a gota a 75 kg de metanol con agitación, el precipitado se filtró por succión a través de un filtro de vidrio que tenía aberturas de 10 a 16 μm y la torta blanca resultante se secó a vacío a 70 °C durante 3 horas para obtener 360 g de polvo blanco.

El peso molecular promedio en peso del polvo blanco era 900. El polvo blanco se sometió a espectroscopia de absorción infrarroja y se encontró que era poli(sulfuro de fenileno) basado en el espectro de absorción. Además, las propiedades térmicas del polvo blanco se analizaron utilizando un calorímetro de barrido diferencial (la velocidad de aumento de temperatura: 40 °C/min). Como resultado, se encontró que el polvo blanco mostraba una endotermia extensa a aproximadamente 200 °C a 260 °C y una temperatura máxima a aproximadamente 215 °C.

Además, se realizó una cromatografía líquida de alto rendimiento para separar componentes entre sí, se sometieron los componentes a análisis espectral de masas y se obtuvo información del peso molecular mediante MALDI-TOF-MS. Por lo tanto, se encontró que el polvo blanco era una mezcla que comprendía poli(sulfuro de fenileno) cíclico que tenía de 4 a 11 unidades repetidas y poli(sulfuro de fenileno) lineal que tenía de 2 a 11 unidades repetidas, que es un prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) en el que la proporción entre poli(sulfuro de fenileno) cíclico y poli(sulfuro de fenileno) lineal era 9:1 en peso.

(Ejemplo de referencia 4)

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

Se cargaron 1,8 kg de nonahidrato de sulfuro sódico (7,5 moles), 15,6 g de hidróxido sódico al 96 % (0,375 moles), 77,7 kg de NMP (777 moles) y 1,13 g de p-diclorobenceno (7,65 moles) en un autoclave de 150 litros equipado con un agitador y el recipiente de reacción se selló herméticamente bajo la atmósfera de gas nitrógeno.

La temperatura se elevó desde la temperatura ambiente hasta 200 °C durante el período de aproximadamente 2 horas con agitación a 240 rpm, se elevó adicionalmente hasta 220 °C a 1,0 °C/min y se mantuvo a esta temperatura durante 10 horas. A continuación, se redujo la temperatura hasta aproximadamente la temperatura ambiente para obtener la suspensión (D). Se diluyó la suspensión (D) (80 kg) con 320 kg de agua de intercambio iónico y el resultante se agitó a 70 °C durante 30 minutos, seguido de filtración a través de un filtro de vidrio con un tamaño medio de poro de 10 a 16 μm . El componente sólido resultante se dispersó en 80 kg de agua de intercambio iónico, el resultante se agitó a 70 °C durante 30 minutos, y la filtración se llevó a cabo de la misma manera. Posteriormente, el componente sólido se dispersó en 80 kg de una solución acuosa de ácido acético al 0,5 %, el resultante se agitó a 70 °C durante 30 minutos y la filtración se llevó a cabo de la misma manera. El componente sólido resultante se dispersó nuevamente en 80 kg de agua de intercambio iónico, el resultante se agitó a 70 °C durante 30 minutos y la filtración se llevó a cabo de la misma manera. La torta hidratada resultante se secó en un secador de vacío a 70 °C durante la noche para obtener 600 g de torta seca.

La torta seca así obtenida se fraccionó en una cantidad de 600 g y se sometió a extracción Soxhlet con 18 kg de tetrahidrofurano durante 3 horas. El tetrahidrofurano se eliminó del extracto resultante por destilación. Se añadió acetona (18 kg) al sólido así obtenido y el resultante se agitó, seguido por filtración por succión a través de un filtro de vidrio que tenía una abertura de 10 a 16 μm para obtener una torta blanca. La torta blanca se secó al vacío a 70 °C durante 3 horas para obtener 150 g de polvo blanco. El polvo blanco se sometió a espectroscopia de absorción infrarroja y se encontró que era poli(sulfuro de fenileno) basado en el espectro de absorción.

El polvo blanco resultante se sometió a cromatografía líquida de alto rendimiento. Como resultado, se encontró que el polvo blanco era una mezcla que comprendía poli(sulfuro de fenileno) cíclico y poli(sulfuro de fenileno) lineal en la cual se encontró que la relación entre poli(sulfuro de fenileno) cíclico y poli(sulfuro de fenileno) lineal era aproximadamente 1:1,5 en peso (el peso del PPS cíclico/el peso de PPS lineal = 0,67). Basándose en los resultados del análisis, se encontró que el polvo blanco resultante era un prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) que comprendía aproximadamente 40 % en peso de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y aproximadamente 60 % en peso de poli(sulfuro de fenileno) lineal. Como resultado de los ensayos de GPC, se encontró que el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) tenía un peso molecular promedio en peso de 1.500.

(Ejemplo 1)

El prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) preparado en el Ejemplo de referencia 1 se fundió en un baño de fusión en caliente a 240 °C y se alimentó a un recubridor Kiss usando una bomba de engranajes. El rodillo calentado a 230 °C se recubrió con el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) del recubridor Kiss para formar una película.

Se dejó que la fibra de carbono Torayca[®] T700S-24K (Toray Industries, Inc.) pasara a través del rodillo mientras estaba en contacto con la misma para adherir una cantidad dada de prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) por unidad de longitud del haz de fibras de carbono.

La fibra de carbono a la que se ha adherido el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se hace pasar a través de 10 rodillos (ϕ : 50 mm) que están dispuestos alternativamente por encima y por debajo de una línea que gira libremente con ayuda de cojinetes calentados a 230 °C y el componente (B) se dejó impregnar completamente en el componente (A).

5 Posteriormente, se fundió el poli(sulfuro de fenileno) (PPS) preparado en el Ejemplo de referencia 2 a 320 °C usando un extrusor monoaxial y el PPS se extruyó a través de un cabezal de extrusión transversal montado en el extremo del extrusor. Simultáneamente, se alimentó continuamente el haz de fibras de refuerzo continuas (A), las cuales habían sido sometidas al procedimiento anterior, en el cabezal de extrusión transversal para revestir el compuesto del componente (A) y el componente (B) con el componente (C) fundido. En este caso, se ajustó la cantidad de componente (C) para conseguir un contenido de fibra de refuerzo de hasta el 20 % en peso.

La hebra así obtenida se enfrió y se cortó en trozos de 7 mm con un cortador para obtener gránulos en forma de columnas (gránulos de fibras largas) que tenían la estructura del tipo núcleo-cubierta.

15 Los gránulos de fibra larga se produjeron continuamente en línea. Los gránulos de fibra larga obtenidos no mostraron pelusas resultantes del transporte y mostraron buena manejabilidad. El material de moldeo obtenido se secó al vacío a 140 °C durante 5 horas o más. El material de moldeo obtenido se sometió a moldeo utilizando un molde de inyección (Modelo: J150EII-P, Japan Steel Works, LTD.) usando troqueles para las piezas de ensayo pertinentes. El moldeo se llevó a cabo a la temperatura del cilindro de 350 °C y la temperatura del molde de 140 °C durante un período de enfriamiento de 30 segundos. Después del moldeo, los productos se secaron a vacío a 80 °C durante 12 horas y se evaluaron las piezas de ensayo secas que se habían almacenado en un desecador a temperatura ambiente durante 3 horas. Los resultados de la evaluación se resumen en la Tabla 1.

25 (Ejemplo comparativo 1)

El poli(sulfuro de fenileno) preparado en el Ejemplo de referencia 2 se fundió a 320 °C usando un extrusor monoaxial de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que no se usó el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) y el PPS se extruyó en un cabezal de extrusión transversal montado en el extremo del extrusor. Simultáneamente, el haz de fibras de refuerzo continuas (A) se alimentó continuamente en cabezal de extrusión transversal para recubrir el componente (A) con el componente fundido (C). En este caso, se ajustó la cantidad de componente (C) para conseguir un contenido de fibra de refuerzo de hasta el 20 % en peso.

35 La hebra obtenida de este modo se enfrió y se cortó en trozos de 7 mm con un cortador para obtener gránulos en forma de columnas que tenían la estructura de tipo núcleo-cubierta. Como resultado, el poli(sulfuro de fenileno) no se impregnó en un haz de fibras de refuerzo, la fibra de refuerzo cayó desde el plano de corte y los gránulos sufrieron pelusas. Los gránulos se transportaron para ser sometidos a moldeo por inyección, y como resultado se generaron más pelusas. Dado que los gránulos no podían utilizarse como materiales de moldeo debido a ello, se renunció al moldeo por inyección.

40 (Ejemplo comparativo 2)

Se prepararon gránulos en forma de columna (gránulos de fibra larga) de las composiciones mostradas en la Tabla 1 y de la estructura de tipo núcleo-cubierta de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los materiales de moldeo obtenidos también se sometieron a moldeo por inyección y se evaluaron. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo 2)

50 Los gránulos de fibras largas de la estructura de núcleo-cubierta se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando Amilan CM3001 (nylon 66 de Toray Industries, Inc., punto de fusión: 265 °C) como una resina termoplástica (C). Los materiales de moldeo obtenidos también se sometieron a moldeo por inyección y se evaluaron. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

55 (Ejemplo 3)

60 Se obtuvieron gránulos en forma de columnas (gránulos de fibra larga) de la estructura del tipo núcleo-cubierta de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando Toraycon 1100S (Toray Industries, Inc. PBT, punto de fusión: 226 °C) como una resina termoplástica (C). Los materiales de moldeo obtenidos también se sometieron a moldeo por inyección y se evaluaron. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

Los materiales de moldeo preparados en los Ejemplos 1 a 3 y en el Ejemplo comparativo 2 mostraron una buena manejabilidad sin generar pelusas debido al transporte.

65

Tabla 1

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. comp. 1	Ej. 2
Composición	% en peso					
Componente (A) fibra de carbono	% en peso	20	20	20	20	20
Componente (B) PAS	% en peso	5	5	5	-	30
Componente (C) resina termoplástica	Tipo	PPS	Nylon	PBT	PPS	PPS
	% en peso	75	75	75	80	50
(Condiciones de procesamiento)						
Temperatura del recubridor Kiss	°C	230	230	230	-	230
Temperatura del cojinete	°C	230	230	230	-	230
Temperatura de extrusión	°C	320	280	260	320	320
Temperatura del moldeo por inyección	°C	350	300	280	-	350
Temperatura del molde	°C	140	90	80	-	140
(Propiedades de los productos moldeados)						
Longitud media ponderada al número de fibras	mm	0,65	0,55	0,60	-	0,60
Longitud media ponderada al peso de la fibra	mm	1,10	1,00	1,05	-	0,95
Densidad	-	1,43	1,24	1,40	-	1,42
Módulo de flexión	Gpa	16	14	14	-	13
Resistencia a la flexión	Mpa	270	250	240	-	130
Impacto Izod	Jm	70	100	80	-	30
Evaluación del aspecto		oo	oo	oo	-	o

Los Ejemplos y Ejemplos Comparativos mostrados en la Tabla 1 demuestran lo siguiente. Los materiales de moldeo obtenidos en los Ejemplos 1 a 3 comprenden cantidades adecuadas de prepolímeros de poli(sulfuro de fenileno) (B) impregnados en el haz de fibras de refuerzo (A). Así, la manejabilidad de los materiales de moldeo, las propiedades dinámicas de los productos moldeados resultantes y su calidad de aspecto son aparentemente superiores a los de los Ejemplos Comparativos.

(Ejemplo 4)

El prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) preparado en el Ejemplo de referencia 1 se funde en un baño de fusión en caliente a 240 °C y se alimenta a un recubridor Kiss utilizando una bomba de engranajes. El rodillo calentado a 230 °C se recubre con el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) del recubridor Kiss para formar una película.

Se dejó que la fibra de carbono Torayca® T700S-24K (Toray Industries, Inc.) pasara a través del rollo en contacto con la misma para adherir una cantidad dada de prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) por unidad de longitud del haz de fibras de carbono.

La fibra de carbono a la que se ha adherido el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se alimentó en el horno calentado a 350 °C, se dejó pasar a través de 10 rodillos (ϕ : 50 mm) dispuestos alternativamente por encima y por debajo de una línea que gira libremente con la ayuda de cojinetes y se dejó pasar a través de 10 barras de rodillos (ϕ : 200 mm) que se disponen en un estado de zigzag en el horno para permitir que el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se impregne completamente en el haz de fibras de carbono para convertirlo en un polímero de poli(sulfuro de arileno) de alto peso molecular. Posteriormente, la hebra de fibra de carbono extraída del horno se enfrió mediante pulverización con aire y luego se enrolló mediante una bobinadora de tambor.

A partir del haz de fibras de carbono bobinado, se cortaron 10 hebras de 10 mm, las hebras se sometieron a reflujó en un extractor Soxhlet usando 1-cloronaftaleno a 210 °C durante 6 horas para separar la fibra de carbono del poli(sulfuro de arileno) y se determinó el peso molecular del poli(sulfuro de arileno) extraído. El peso molecular promedio en peso (Mw) del PPS obtenido fue de 26.800, el peso molecular promedio en número (Mn) del mismo fue de 14.100 y el grado de dispersión (Mw/Mn) fue de 1,90. Posteriormente, se midió la disminución del peso en el poli(sulfuro de arileno) extraído, ΔW_r , y se encontró que era de 0,09 %.

Posteriormente, se fundió Ultem 1000R (resina PEI, temperatura de deflexión de carga: 200 °C, resina no cristalina, GE Plastics Japan Ltd.) a 360 °C usando un extrusor monoaxial y la masa fundida se extruyó en un cabezal de extrusión transversal montado en el extremo del extrusor. Simultáneamente, los hilos del haz de fibras de refuerzo continuas (A) y poli(sulfuro de arileno) (B') se alimentaron continuamente en el cabezal de extrusión transversal para revestir el material compuesto del componente (A) y el componente (B') con el componente fundido (C). En este

caso, se ajustó la cantidad de componente (C) para conseguir un contenido de fibra de refuerzo de hasta el 20 % en peso

5 La hebra así obtenida se enfrió y se cortó en trozos de 7 mm con un cortador para obtener gránulos en forma de columnas (gránulos de fibras largas) que tenían la estructura del tipo núcleo-cubierta.

10 Los gránulos de fibra larga obtenidos no mostraron pelusas resultantes del transporte y mostraron buena manejabilidad. El material de moldeo obtenido se secó al vacío a 140 °C durante 5 horas o más. El material de moldeo obtenido se sometió a moldeo utilizando un molde de inyección (Modelo: J150EII-P, Japan Steel Works, LTD.) usando troqueles para las piezas de ensayo pertinentes. El moldeo se llevó a cabo a la temperatura del cilindro de 380 °C y la temperatura del molde de 140 °C durante un período de enfriamiento de 30 segundos. Después del moldeo, los productos se secaron a vacío a 80 °C durante 12 horas y se evaluaron las piezas de ensayo secas que se habían almacenado en un desecador a temperatura ambiente durante 3 horas. Los resultados de la evaluación se resumen en la Tabla 2.

15 (Ejemplo comparativo 3)

20 Ultem 1000R se fundió a 360 °C utilizando un extrusor monoaxial de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que no se usó el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) y Ultem 1000R se extruyó en un cabezal de extrusión transversal montado en el extremo del extrusor. Simultáneamente, se alimentó continuamente el haz de fibras de refuerzo continuas (A) en el cabezal de extrusión transversal para revestir el componente (A) con el componente fundido (C). En este caso, se ajustó la cantidad de componente (C) para conseguir un contenido de fibra de refuerzo de hasta el 20 % en peso.

25 La hebra así obtenida se enfrió y se cortó en trozos de 7 mm con un cortador para obtener gránulos en forma de columnas (gránulos de fibras largas) que tenían la estructura del tipo núcleo-cubierta. Como resultado, el componente (C) no se impregnó en el haz de fibras de refuerzo, la fibra de refuerzo cayó desde el plano de corte y los gránulos sufrieron pelusas. Los gránulos se transportaron para ser sometidos a moldeo por inyección, y como resultado se generaron más pelusas. Puesto que los gránulos no podían utilizarse como materiales de moldeo, se renunció al moldeo por inyección.

30 (Ejemplo comparativo 4)

35 Se produjeron gránulos en forma de columnas (gránulos de fibra larga) que tenían la estructura de tipo núcleo-cubierta de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que la temperatura del horno se fijó a 280 °C. Asimismo, el poli(sulfuro de arileno) se extrajo del haz de fibras de carbono y se sometió a mediciones. El peso molecular promedio en peso (Mw) del PPS fue de 6.500, el peso molecular promedio en número (Mn) fue 3.100, y el grado de dispersión (Mw/Mn) fue 2,08. Posteriormente, se midió la disminución de peso en el poli(sulfuro de arileno) extraído, Δ Wr, y se encontró que era de 0,29 %.

40 Los materiales de moldeo obtenidos también se sometieron a moldeo por inyección y luego se evaluaron. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se resumen en la Tabla 2.

45 (Ejemplo 5)

50 Se produjeron gránulos en forma de columnas (gránulos de fibra larga) que tenían la estructura de tipo núcleo-cubierta de la misma manera que en el Ejemplo 4 usando Torelina A900 (Toray Industries, Inc. Resina PPS, punto de fusión: 278 °C) como una resina termoplástica (C). Los materiales de moldeo obtenidos también se sometieron a moldeo por inyección y luego se evaluaron. Las condiciones de procesamiento y los resultados de la evaluación se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

		Ej. 4	Ej. 5	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4
Composición	% en peso				
Componente (A) fibra de carbono	% en peso	20	20	20	20
Componente (B) PAS	% en peso	5	5	-	5
Componente (C) resina termoplástica	Tipo	PEI	PPS	PEI	PEI
	% en peso	75	75	80	75
(Propiedades del PAS)					
Peso molecular promedio en número	-	14100	14300	-	3100
Peso molecular promedio en peso	-	26800	27600	-	6500
Grado de dispersión	-	1,9	1,9	-	2,1
Disminución del peso	%	0,09	0,08	-	0,29

(Condiciones de procesamiento)					
Temperatura del recubridor Kiss	°C	230	230	-	230
Temperatura del horno	°C	350	350	-	280
Temperatura de extrusión	°C	360	340	360	360
Temperatura del moldeo por inyección	°C	380	360	-	380
Temperatura del molde	°C	140	140	-	140
(Propiedades de los productos moldeados)					
Longitud media ponderada al número de fibras	mm	0,50	0,45	-	0,50
Longitud media ponderada al peso de la fibra	mm	0,90	0,85	-	0,95
Densidad	-	1,35	1,42	-	1,34
Módulo de flexión	Gpa	17	16	-	16
Resistencia a la flexión	Mpa	290	280	-	220
Impacto Izod	J/m	60	85	-	30
Evaluación del aspecto		oo	oo	-	x
Evaluación de la contaminación ambiental		o	oo	-	x

Los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos mostrados en la Tabla 2 demuestran lo siguiente. Los materiales de moldeo obtenidos en los Ejemplos 4 y 5 comprenden poli(sulfuro de fenileno) (B') impregnado en el haz de fibras de refuerzo (A). Por lo tanto, los materiales de moldeo obtenidos en los Ejemplos 4 y 5 son aparentemente superiores a los Ejemplos Comparativos en términos de manejabilidad de los materiales de moldeo, están libres de contaminación ambiental en el momento del moldeo, y en cuanto a propiedades dinámicas de los productos moldeados resultantes y calidad de aspecto.

(Ejemplos 6 a 8, Ejemplos comparativos 5 a 7)

El preimpregnado y un material compuesto reforzado con fibras se prepararon usando resinas que tienen composiciones mostradas en la Tabla 3 de acuerdo con el método descrito a continuación y se ensayaron diversas propiedades.

(1) Preparación de preimpregnado

La composición de resina se fundió a una temperatura mostrada en la Tabla 3 y la composición fundida se revistió hasta un grosor dado sobre un papel antiadhesivo a una temperatura de formación de película mostrada en la Tabla 3 usando un recubridor de cuchillas para preparar una película de resina.

Posteriormente, dos películas de resina se superpusieron a ambos lados de las fibras de carbono, Torayca® T700S-24K (Toray Industries, Inc.), que se había alineado unidireccionalmente en forma de una lámina y las fibras se impregnaron con la composición de resina aplicando presión usando los rodillos calentados a una temperatura de impregnación de las fibras mostrada en la Tabla 3 a la presión del rodillo mostrada en la Tabla 3. Así, se preparó un preimpregnado unidireccional con un contenido de fibra de carbono mostrado en la Tabla 3.

(2) Medición del contenido de fibras de preimpregnado en peso

El preimpregnado preparado se cortó en trozos de 10 cm cuadrados, la composición de resina se disolvió usando 100 ml de 1-cloronaftaleno a 230 °C durante 30 minutos y se determinó el contenido de fibra en peso basándose en la relación entre el peso después del tratamiento y el peso antes del tratamiento, después del secado. El número de medición, n, se determinó que era 3.

(3) Evaluación de la impregnación de preimpregnado

El preimpregnado preparado en (1) se cortó en trozos de 10 cm cuadrados, se aplicaron cintas adhesivas sensibles a la presión en ambos lados, las regiones en las que las fibras de carbono se adhieren en ambos lados de las cintas cuando se desprendieron las cintas se designaron como regiones no impregnadas y la evaluación se hizo en una escala de tres grados basada en la proporción del área. En la Tabla 3, la impregnación satisfactoria estaba representada por o (es decir, una región no impregnada de menos del 5 %), la impregnación algo deficiente se representaba por Δ (es decir, una región no impregnada de 5 % a menos del 10 %) y la impregnación deficiente se representó por x (es decir, una región no impregnada de 10 % o más). El número de medición, n, se determinó que era 3.

ES 2 624 694 T3

(4) Preparación de una placa laminada de materiales compuestos reforzados con fibras

5 Los preimpregnados unidireccionales preparados en (1) se laminaron hasta un grosor de $2 \pm 0,4$ mm y $3 \pm 0,4$ mm alineando la orientación de las fibras para cortar las piezas de ensayo usadas para la prueba de flexión definida por JIS K 7074-1988 y en la prueba de cizallamiento entre capas definida por JIS K 7078-1991 y se obtuvo una placa laminada mediante calentamiento y presurización usando un molde de prensa a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 3 MPa durante 30 minutos.

(5) Ensayo de resistencia a la flexión

10 Las piezas de ensayo se cortaron de la placa laminada preparada en (4) a los tamaños definidos por JIS K 7074-1988 designando el lado largo en una dirección del eje de la fibra y se llevó a cabo la prueba de resistencia a la flexión de tres puntos para determinar la resistencia a la flexión a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

(6) Ensayo de resistencia al cizallamiento entre capas

15 Las piezas de ensayo se cortaron de la placa laminada preparada en (4) a los tamaños definidos por JIS K 7078-1991 designando el lado largo en una dirección del eje de la fibra y se llevó a cabo el ensayo de resistencia al cizallamiento entre capas para determinar la resistencia al cizallamiento entre capas.

20 Como se muestra en la Tabla 3, los preimpregnados obtenidos en los Ejemplos 6 a 8 son excelentes en términos de propiedades de impregnación. Los materiales compuestos reforzados con fibras preparados con el uso de los preimpregnados obtenidos en los Ejemplos 6 a 8 son excelentes en términos de resistencia y módulo de elasticidad, y particularmente en la resistencia al cizallamiento entre capas.

25 El preimpregnado del Ejemplo comparativo 5 preparado usando el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) 2 que tiene un contenido de poli(sulfuro de fenileno) cíclico fuera del intervalo descrito anteriormente, sin embargo, no presente problemas en términos de propiedades de impregnación, aunque la resistencia a la flexión y los módulos elásticos de cizalladura entre capas del material compuesto reforzado con fibras son bajos, como se muestra en la Tabla 3. En el caso del Ejemplo comparativo 6 usando un polímero de poli(sulfuro de fenileno) en lugar del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno), las propiedades de impregnación del preimpregnado son insuficientes, independientemente de las condiciones de alta temperatura y alta presión para la producción de preimpregnado. La resistencia a la flexión es también baja y la resistencia al cizallamiento de la capa intermedia es muy baja. En el caso del ejemplo comparativo 7 con un contenido de fibras reducido en peso usando el polímero de poli(sulfuro de fenileno), las propiedades de impregnación del preimpregnado se mejoran en comparación con las del Ejemplo comparativo 6, aunque la resistencia a la flexión del material compuesto reforzado con fibras es muy baja y la resistencia al cizallamiento entre capas es también muy baja.

Tabla 3

	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6	Ej. comp. 7
Prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) 1 sintetizado en el Ej. de referencia 3	100	100	70	-	-	-
Prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) 2 sintetizado en el Ej. de referencia 4	-	-	30	100	-	-
Poli(sulfuro de fenileno) sintetizado en el Ej. de referencia 2	-	-	-	-	100	100
Relación entre el compuesto cíclico en el poli(sulfuro de fenileno) en peso (%)	90	90	75	40	0	0
Peso molecular promedio en peso del poli(sulfuro de fenileno)	900	900	1300	1500	20000	20000
Condiciones para la producción del preimpregnado						
Temperatura de fusión de la resina ($^{\circ}\text{C}$)	230	230	230	230	300	300
Temperatura de formación de la película ($^{\circ}\text{C}$)	200	200	200	200	300	300
Temperatura de impregnación de la fibra ($^{\circ}\text{C}$)	230	230	230	230	300	300
Presión del rodillo de impregnación de la fibra (MPa)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5
Propiedades del preimpregnado: contenido de fibra en peso (% en peso)	64	76	64	64	64	35
Propiedades del preimpregnado						
Propiedades de impregnación	○	○	○	○	×	Δ

Condiciones para la producción de laminado de material compuesto reforzado con fibras						
Temperatura de moldeo (°C)	360	360	360	360	360	360
Presión de moldeo (MPa)	1	1	1	1	1	1
Tiempo de moldeo (min)	30	30	30	30	30	30
Propiedades del laminado de material compuesto reforzado con fibras						
Resistencia a la flexión a 0 ° (MPa)	1700	2000	1500	1200	1100	900
Módulo de flexión a 0 ° (GPa)	120	140	120	120	110	65
Resistencia al cizallamiento entre capas (MPa)	81	75	71	58	15	39
Propiedades de impregnación: ○: buenas; Δ: algo deficientes; x: deficientes						

(Ejemplo 9)

5 El método para producir un sustrato de moldeo reforzado con fibras se describe usando el aparato mostrado en la Fig. 12.

10 Etapa (I): Una pluralidad de fibras de carbono, Torayca® T700S-12K (Toray Industries, Inc.), se alinean en una región con una anchura de 100 mm para ajustar los espacios entre haces de fibras de 1 mm a 5 mm y el resultante se aplica a una línea de producción. El haz de fibras se aplica y es aplanado sobre la barra laminadora 1, se alimenta al baño de impregnación 2, se hace pasar a través del rodillo giratorio 3 en el mismo, se hace pasar a través del horno de secado de aire caliente 4, colocado en la prensa de doble cinta 5 y después se extrae aplicando una tensión mediante un rodillo de compresión 6. La velocidad de extracción se ajusta a 10 m/min y el haz de fibras de refuerzo se calienta a 260 °C mediante el calentador infrarrojo 7 para precalentar después de que se establezca la etapa.

15 Etapa (II): La dispersión (L) del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) preparada en el Ejemplo de referencia 1 se alimenta al baño de impregnación con la ayuda de la bomba 8 y el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se aplica al haz de fibras de refuerzo mediante remojo completo del rodillo giratorio en la dispersión. En este caso, la longitud del haz de fibras de refuerzo remojado se ajusta de modo que la cantidad del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) se adhiera al 67 % en términos del contenido de fibra en peso (Wf). La temperatura en el horno de secado al aire caliente se ajusta a 140 °C y se elimina 90 % o más de humedad del haz de fibras de refuerzo.

20 Etapa (III): La purga de nitrógeno se lleva a cabo desde la entrada de aire 10 de la cámara 9 que rodea la prensa de doble cinta para ajustar la concentración de oxígeno en la cámara a 1 % en volumen o menos. El compuesto se hace pasar a través de la prensa de doble cinta de 30 m de longitud situada en la dirección de la línea de producción mientras se calienta a 380 °C y se aplica una presión de 5 MPa y se somete el poli(sulfuro de fenileno) cíclico a la polimerización por apertura de anillo.

25 Etapa (IV): El poli(sulfuro de fenileno) se solidifica en la placa de enfriamiento 11 a 50 °C, se extrae mediante el rodillo de compresión y se corta en piezas de 1 m con el cortador de guillotina 12 para preparar un sustrato de moldeo reforzado con fibras similar a una lámina que tiene un anchura de 100 mm.

30 Las etapas anteriores se llevaron a cabo en línea y se produjo continuamente un sustrato de moldeo reforzado con fibras. La impregnación del sustrato de moldeo reforzado con fibras resultante fue del 85 % y el peso del sustrato fue de 75 g/m², lo que indica que el sustrato resultante es un sustrato de fibra unidireccional muy rígido. La resina de matriz se extrajo del sustrato y se determinó que comprendía poli(sulfuro de fenileno) como el componente principal con un peso molecular promedio en peso de 42.000 y teniendo el 3 % en peso del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) un peso molecular promedio en peso de menos de 5.000.

35 Se cortaron varias piezas de un tamaño dado del sustrato de moldeo reforzado con fibras resultante, se laminaron alineando la orientación de las fibras, se sometieron a calentamiento y presurización a 350 °C y 3 MPa durante 3 minutos usando un molde de prensa y se enfriaron con una prensa de enfriamiento durante 5 minutos para obtener una placa laminada. Las piezas de ensayo para la prueba de flexión se cortaron de la placa laminada y se sometieron a la prueba de flexión a 0 °. Como resultado, se obtuvieron excelentes propiedades dinámicas, es decir, módulo de flexión de 125 GPa y resistencia a la flexión de 1800.

(Ejemplo 10)

50 El método para producir un sustrato de moldeo reforzado con fibras se describe usando el aparato mostrado en la Fig. 13.

Etapa (I): Una pluralidad de fibras de carbono, Torayca® T700S-12K (Toray Industries, Inc.), se alinean en una

región con una anchura de 100 mm para ajustar los espacios entre haces de fibras de 1 mm a 5 mm y el resultante se aplica a una línea de producción. El haz de fibras se aplica y es aplanado sobre la barra laminadora 21, se alimenta a la cinta transportadora 22, se intercala entre el par de rodillos de impregnación 23 superior e inferior y extrae mediante la bobinadora de tambor 25 aplicando una tensión mediante un rodillo de compresión 24. La velocidad de extracción se ajusta a 10 m/min y el haz de fibras de refuerzo se calienta a 260 °C mediante el calentador infrarrojo 26 para precalentar después de que se establezca la etapa.

Etapa (II): La película (F) del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) preparada en el Ejemplo de referencia 1 se alimenta al rodillo caliente 28 con un papel antiadhesivo mediante la bobinadora de rebobinado 27 para laminar el prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) sobre la fibra de refuerzo y el papel antiadhesivo se retira a continuación por medio de la bobinadora de rebobinado 29. Se midió la cantidad de prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) adherido y se encontró que era 67 % en términos del contenido de fibra en peso (Wf).

Etapa (III): La purga de nitrógeno se lleva a cabo desde la entrada de aire 31 de la cámara de calefacción 30 de 30 m de longitud en la dirección de la línea de producción y la concentración de oxígeno en la cámara de calentamiento se ajustó al 1 % en volumen o menos. La temperatura de la cámara de calefacción se fijó en 380 °C y se hizo pasar el poli(sulfuro de fenileno) cíclico a través de un rodillo de impregnación a una presión de 1 MPa y se sometió a polimerización por apertura de anillo.

Etapa (IV): El poli(sulfuro de fenileno) se solidifica en la placa de enfriamiento 32 a 50 °C, se extrae mediante el rodillo de compresión y se rebobina mediante la bobinadora de tambor para obtener un sustrato de moldeo reforzado con fibras que tiene una anchura de 100 mm.

Las etapas anteriores se llevaron a cabo en línea y se produjo continuamente un sustrato de moldeo reforzado con fibras. La impregnación del sustrato de moldeo reforzado con fibras resultante fue del 43 % y el peso del sustrato fue de 75 g/m², lo que indica que el sustrato resultante es un sustrato de fibra unidireccional que es flexible a lo largo de la dirección de la fibra. La resina de matriz se extrajo del sustrato y se determinó que comprendía poli(sulfuro de fenileno) como el componente principal con un peso molecular promedio en peso de 38.000 y teniendo el 5 % en peso del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) un peso molecular promedio en peso de menos de 5.000.

Se cortaron varias piezas de un tamaño dado del sustrato de moldeo reforzado con fibras resultante, se laminaron alineando la orientación de las fibras, se sometieron a calentamiento y presurización a 350 °C y 5 MPa durante 10 minutos usando un molde de prensa y se enfriaron con una prensa de enfriamiento durante 5 minutos para obtener una placa laminada. Las piezas de ensayo para la prueba de flexión se cortaron de la placa laminada y se sometieron a la prueba de flexión a 0 grados. Como resultado, se obtuvieron excelentes propiedades dinámicas, es decir, módulo de flexión de 123 GPa y resistencia a la flexión de 1760.

(Ejemplo 11)

El método para producir un sustrato de moldeo reforzado con fibras se describe usando el aparato mostrado en la Fig. 14.

Etapa (I): Una pluralidad de fibras de carbono, Torayca® T700S-12K (Toray Industries, Inc.), se alinean en una región con una anchura de 100 mm para ajustar los espacios entre haces de fibras de 1 mm a 5 mm y el resultante se aplica a una línea de producción. El haz de fibras se aplica y es aplanado sobre la barra laminadora 41, se alimenta al rodillo de calandrado 42 y se extrae mediante la bobinadora de tambor 44 aplicando una tensión mediante un rodillo de compresión 43. La velocidad de extracción se ajusta a 10 m/min y el haz de fibras de refuerzo se calienta a 260 °C mediante el calentador infrarrojo 45 para precalentar después de que se establezca la etapa.

Etapa (II): Las partículas (P) de prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) preparadas en el Ejemplo de referencia 1 se adhieren al haz de fibras de refuerzo por pulverización desde el dosificador de polvo 46 para conseguir un contenido de fibra en peso (Wf) de hasta el 67 %.

Etapa (III): La purga de nitrógeno se lleva a cabo desde la entrada de aire 48 de la cámara de calefacción 47 de 30 m de longitud en la dirección de la línea de producción y la concentración de oxígeno en la cámara de calentamiento se ajustó al 1 % en volumen o menos. La temperatura de la cámara de calefacción se fijó en 380 °C y se hizo pasar el poli(sulfuro de fenileno) cíclico a través de un rodillo de calandrado a 200 °C aplicando una tensión y se sometió a polimerización por apertura de anillo.

Etapa (IV): El poli(sulfuro de fenileno) se solidifica en la placa de enfriamiento 49 a 50 °C, se extrae mediante el rodillo de compresión y se rebobina mediante la bobinadora de tambor para obtener un sustrato de moldeo reforzado con fibras que tiene una anchura de 100 mm.

Las etapas anteriores se llevaron a cabo en línea y se produjo continuamente un sustrato de moldeo reforzado con fibras. La impregnación del sustrato de moldeo reforzado con fibras resultante fue del 15 % y el peso del sustrato fue de 75 g/m², lo que indica que el sustrato resultante es un sustrato de fibra unidireccional que es flexible como un

tejido y es capaz de conformarse. La resina de matriz se extrajo del sustrato y se determinó que comprendía poli(sulfuro de fenileno) como el componente principal con un peso molecular promedio en peso de 36.000 y teniendo el 6 % en peso del prepolímero de poli(sulfuro de fenileno) un peso molecular promedio en peso de menos de 5.000.

5 Se cortaron varias piezas de un tamaño dado del sustrato de moldeo reforzado con fibras resultante, se laminaron alineando la orientación de las fibras, se sometieron a calentamiento y presurización a 350 °C y 10 MPa durante 30 minutos usando un molde de prensa y se enfriaron con una prensa de enfriamiento durante 5 minutos para obtener una placa laminada. Las piezas de ensayo para la prueba de flexión se cortaron de la placa laminada y se
10 sometieron a la prueba de flexión a 0 °. Como resultado, se obtuvieron excelentes propiedades dinámicas, es decir, módulo de flexión de 122 GPa y resistencia a la flexión de 1720.

Todas las publicaciones, patentes y solicitudes de patente citadas en el presente documento se incorporan en el mismo por referencia en su totalidad.

15 **Aplicabilidad Industrial**

El material de moldeo que comprende el prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) de la presente invención es excelente en términos de fluidez y manejabilidad. Cuando dicho material se somete a moldeo por inyección, la dispersión de la fibra de refuerzo en el producto moldeado es buena y se pueden producir fácilmente productos moldeados que tienen excelentes propiedades dinámicas. De este modo, dicho material de moldeo se puede aplicar a una amplia variedad de técnicas de moldeo, tales como moldeo por émbolo, moldeo por presión o moldeo por estampación, además de otras técnicas de moldeo, tales como moldeo por inyección, moldeo por soplado y moldeo por inserción. Cabe señalar que las solicitudes no se limitan a estas.

25 El material de moldeo que comprende poli(sulfuro de arileno) (B') de la presente invención muestra buena dispersión de la fibra de refuerzo en el producto moldeado en el momento del moldeo por inyección, y los productos moldeados que tienen propiedades termorresistentes y dinámicas excelentes pueden producirse fácilmente sin causar contaminación ambiental. De este modo, dicho material de moldeo se puede aplicar a una amplia variedad de técnicas de moldeo, tales como moldeo por émbolo, moldeo por presión o moldeo por estampación, además de otras técnicas de moldeo, tales como moldeo por inyección, moldeo por soplado y moldeo por inserción. Cabe señalar que las solicitudes no se limitan a estas.

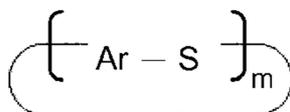
35 De acuerdo con un método de producción, el poli(sulfuro de arileno) puede impregnarse fácilmente en el haz de fibras de refuerzo continuas. De este modo, se puede mejorar la eficiencia económica y la productividad, y este método es útil para la producción de sustratos de moldeo reforzados con fibras, tales como preimpregnados, semi-impregnados y tejidos.

REIVINDICACIONES

1. Un material de moldeo que comprende:

- 5 (i) del 1 al 50 % en peso de un haz de fibras de refuerzo continuas (A);
 (ii) del 0,1 al 10 % en peso de
 un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) (B) que comprende al menos el 50 % en peso de poli(sulfuro de arileno) cíclico y que tiene un peso molecular promedio en peso inferior a 10.000, o un poli(sulfuro de arileno) (B') que tiene un peso molecular promedio en peso de 10.000 o superior, estando el grado de dispersión
 10 representado por el peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número de 2,5 o menor y obtenido calentando un prepolímero de poli(sulfuro de arileno) que comprende al menos el 50 % en peso de un poli(sulfuro de arileno) cíclico representado por la fórmula (a):

[Fórmula química 1]



(a),

- 15 en la que Ar representa un grupo arileno y m es 2 a 50 y que tiene un peso molecular promedio en peso inferior a 10.000 y
 (iii) del 40 al 98,9 % en peso de resina termoplástica (C),
 en donde el componente (C) se adhiere a un material compuesto del componente (A) y de los componentes (B) o (B') y en el que:

cuando (B) está presente, el peso molecular de la resina termoplástica (C) es 10.000 o superior y
 cuando (B') está presente y (C) es una resina de poli(sulfuro de fenileno), entonces (C) no es un componente (B').

- 25 2. El material de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el punto de fusión del componente (B) es de 100 °C a 250 °C.
 30 3. El material de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una disminución del peso del componente (B') cuando se calienta satisface la condición representada por la ecuación siguiente:

$$\Delta W_r = (W_1 - W_2)/W_1 \times 100 \leq 0,18 (\%)$$

- 35 en la que ΔW_r representa un porcentaje de disminución del peso (%), que se determina basándose en el peso de la muestra (W2) a 330 °C con respecto al peso de la muestra (W1) a 100 °C cuando se realiza un análisis termogravimétrico a presión normal y en una atmósfera no oxidante desde 50 °C hasta una temperatura arbitraria de 330 °C o superior a una velocidad de aumento de la temperatura de 20 °C/min.

- 40 4. El material de moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el componente (A) comprende al menos 10.000 monofilamentos de fibra de carbono.

- 45 5. El material de moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 4, en el que el componente (ii) es el componente (B) y el componente (C) es al menos un componente seleccionado entre resina de poliamida, resina de poliéster y resina de poli(sulfuro de fenileno).

- 50 6. El material de moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 y 4, en el que el componente (ii) es el componente (B') y el componente (C) es al menos un componente seleccionado entre resina de poliamida, resina de polieterimida, resina de poliamida imida, resina de poliéter éter cetona y resina de poli(sulfuro de fenileno), siempre que cuando el componente (C) sea resina de poli(sulfuro de fenileno), esta tenga un peso molecular mayor que el del componente (B').

- 55 7. El material de moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el eje mayor del componente (A) está dispuesto sustancialmente en paralelo al eje mayor del material de moldeo y la longitud del componente (A) es sustancialmente la misma que la del material de moldeo.

8. El material de moldeo de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el material compuesto del componente (A) y los componentes (B) o (B') tienen una estructura de núcleo y el componente (C) rodea al material compuesto para formar una estructura de núcleo-cubierta.

ES 2 624 694 T3

9. El material de moldeo de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la forma del material de moldeo es un gránulo de fibras largas.

5 10. El material de moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la longitud es de 1 mm a 50 mm.

Fig. 1

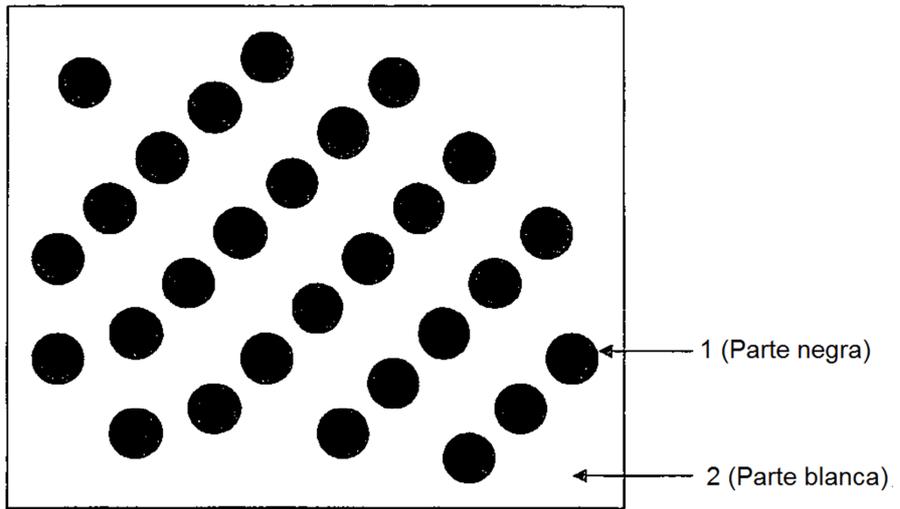


Fig. 2

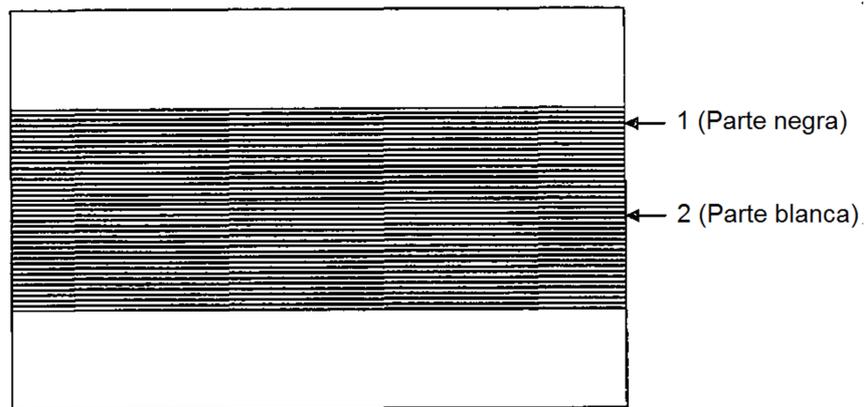


Fig. 3

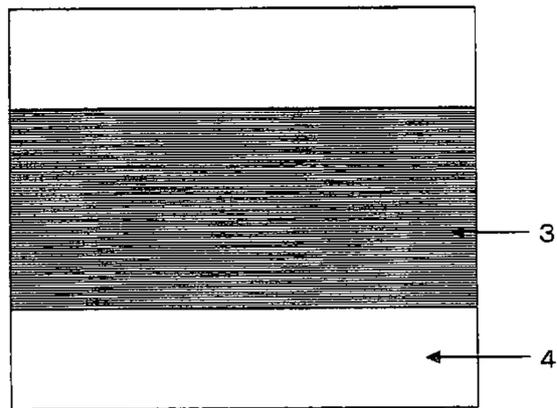


Fig. 4

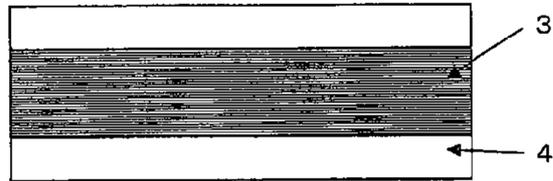


Fig. 5

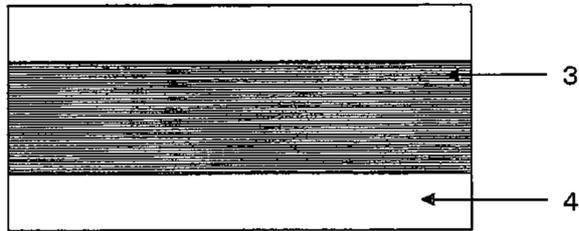


Fig. 6

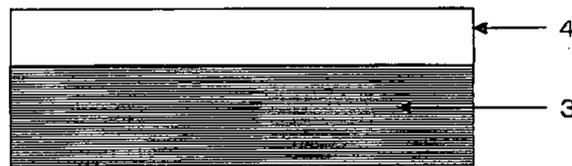


Fig. 7

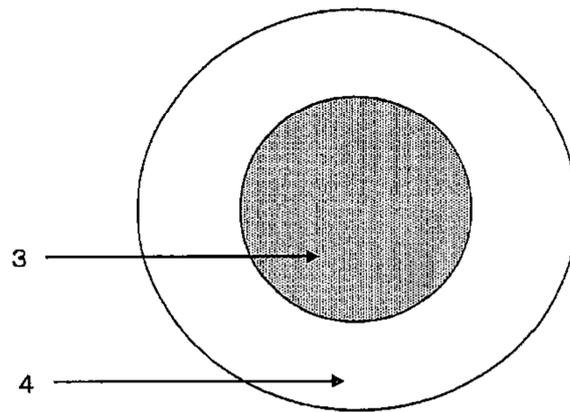


Fig. 8

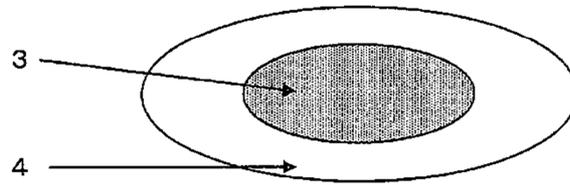


Fig. 9

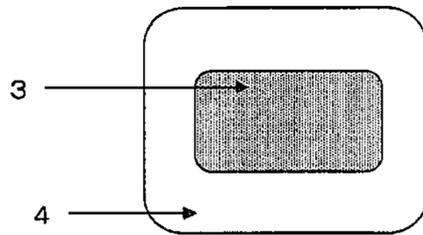


Fig. 10

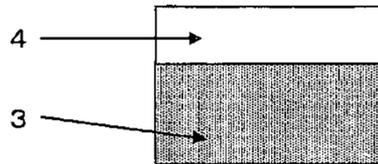


Fig. 11

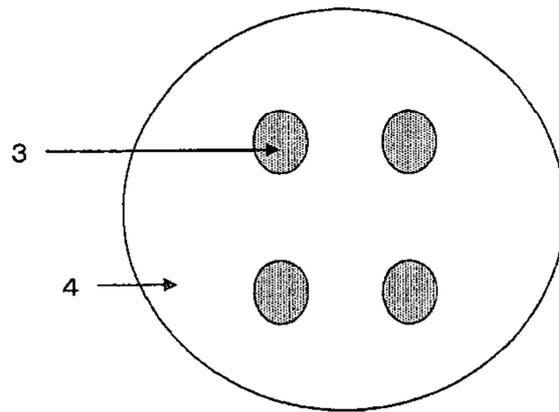


Fig. 12

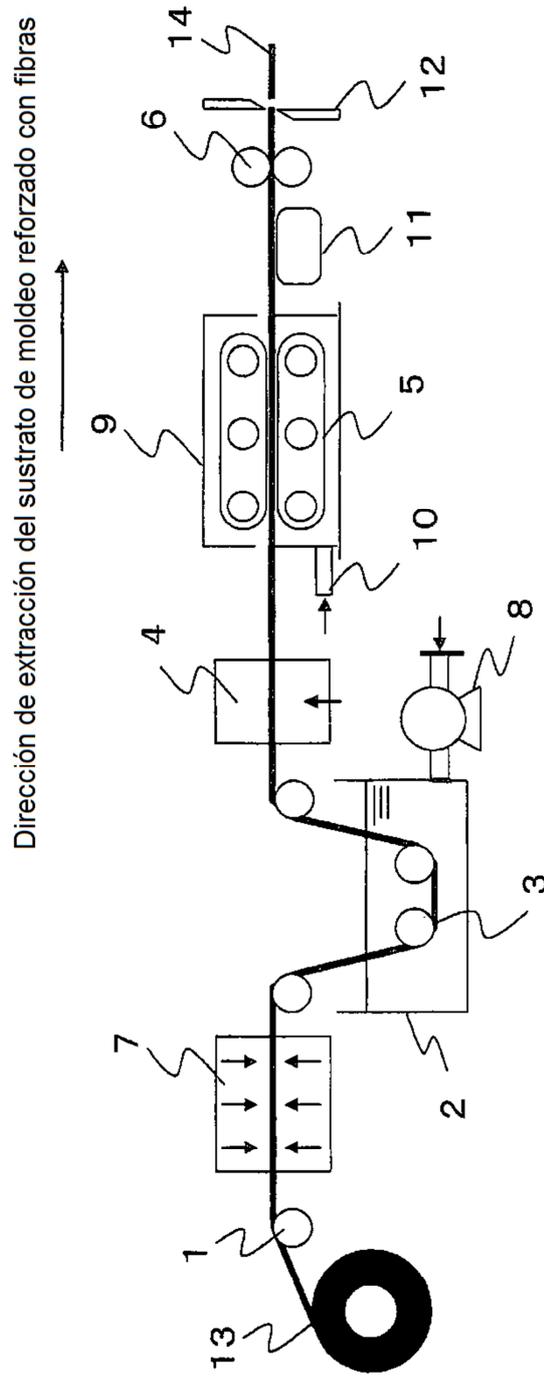


Fig. 13

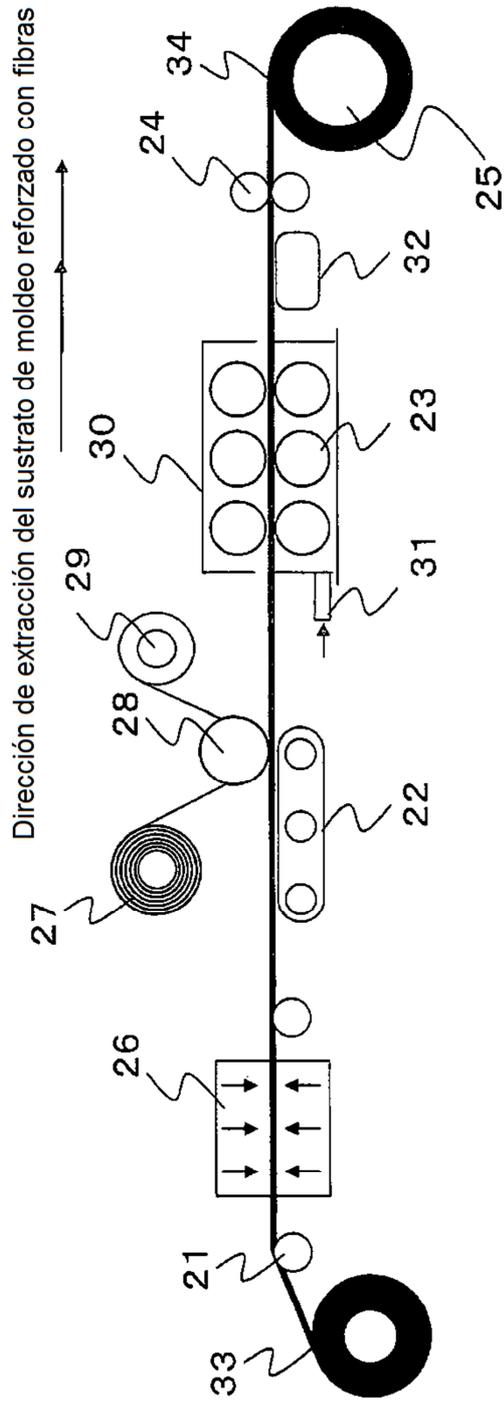


Fig. 14

