

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 727**

51 Int. Cl.:

B29B 15/12 (2006.01)
B29C 70/52 (2006.01)
B29C 70/30 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)
C08L 71/08 (2006.01)
B29C 70/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2012 PCT/JP2012/065701**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2012 WO12176788**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2012 E 12802922 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 2725055**

54 Título: **Material de moldeo, método de moldeo que lo utiliza, método para producir un material de moldeo y método para producir un material compuesto reforzado con fibras**

30 Prioridad:

24.06.2011 JP 2011140689
24.06.2011 JP 2011140690
24.06.2011 JP 2011140691
24.06.2011 JP 2011140692
24.06.2011 JP 2011140693

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

IMAI, NAOKICHI;
TSUCHIYA, ATSUKI;
HONMA, MASATO;
YAMASHITA, KOHEI;
HORIUCHI, SHUNSUKE y
YAMAUCHI, KOJI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 650 727 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, método de moldeo que lo utiliza, método para producir un material de moldeo y método para producir un material compuesto reforzado con fibras

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un material de moldeo que es excelente en cuanto a productividad, manejabilidad y moldeabilidad y proporciona un artículo moldeado que tiene excelentes propiedades dinámicas, a un método de moldeo usando el mismo, a un método para producirlo y a un método para producir un material compuesto reforzado con fibras excelente en eficiencia económica y productividad.

10

Antecedentes de la invención

Se conocen diversas formas de materiales de moldeo que comprenden un haz de fibras de refuerzo continuo y una resina termoplástica como matriz; por ejemplo, preimpregnados termoplásticos, hilo y esteras de vidrio (GMT). Dichos materiales de moldeo se caracterizan porque son fáciles de moldear debido a las propiedades de la resina termoplástica; están libres de la carga del almacenamiento a diferencia de las resinas termoendurecibles; y el artículo moldeado resultante tiene una alta tenacidad, por lo que es excelente en cuanto a reciclabilidad. En particular, los materiales de moldeo granulados se pueden aplicar a métodos de moldeo que son excelentes en cuanto a eficiencia económica y productividad, tales como moldeo por inyección y moldeo por estampado, y son útiles como materiales industriales.

15

20

Sin embargo, para impregnar una resina termoplástica en un haz de fibras de refuerzo continuo durante el proceso para producir un material de moldeo, dichos materiales de moldeo son desventajosos en términos de eficiencia económica y productividad, y por lo tanto actualmente no se usan de forma generalizada. Por ejemplo, es bien sabido que la impregnación de una resina en un haz de fibras de refuerzo se hace difícil a medida que aumenta la viscosidad en estado fundido de la resina. En particular, las resinas termoplásticas que tienen excelentes propiedades dinámicas tales como tenacidad y ductilidad son de alto peso molecular, tienen una alta viscosidad en comparación con las de las resinas termoendurecibles, y requieren una temperatura de proceso más alta. Por lo tanto, dichas resinas termoplásticas no han sido adecuadas para producir fácilmente un material de moldeo con alta productividad.

25

30

Cuando se usa una resina termoplástica de bajo peso molecular, es decir, de baja viscosidad como resina de matriz debido a la facilidad de impregnación, existe el problema de que el artículo moldeado resultante tendrá propiedades dinámicas significativamente disminuidas.

35

Además, a medida que los materiales compuestos reforzados con fibras se utilizan en entornos más duros, se requiere una mayor resistencia al calor para una resina de matriz.

40

Bajo dichas circunstancias, no es preferible la presencia de una resina termoplástica de punto de fusión bajo y de bajo peso molecular porque causaba la deformación de un artículo moldeado bajo condiciones de alta temperatura. Consecuentemente, se han demandado materiales de moldeo que comprenden una resina termoplástica excelente en propiedades de impregnación y resistencia al calor.

45

Los materiales compuestos reforzados con fibras que comprenden una fibra de refuerzo y una resina de matriz son livianos, pueden proporcionar excelentes propiedades de resistencia y pueden diseñarse para tener cualquier resistencia al controlar la orientación de su fibra. Por lo tanto, dichos materiales compuestos reforzados con fibras son ampliamente utilizados, por ejemplo, en aplicaciones deportivas tales como palos de golf y cañas de pescar, aplicaciones aeroespaciales tales como piezas de aviones y piezas artificiales de satélite y aplicaciones industriales generales tales como automóviles, embarcaciones marítimas, eléctricas y carcasas de equipos electrónicos, partes de robots, molinos de viento, tanques, bañeras y cascos. Al producir un material compuesto reforzado con fibras, se usan ampliamente métodos de producción en los que los preimpregnados utilizados como sustratos intermedios se laminan para formar un laminado, los productos preimpregnados que se obtienen impregnando las fibras de refuerzo con una resina de matriz, porque, en general, fácilmente se logra un alto contenido de fibra y la manipulación es relativamente fácil. Como resina de matriz a impregnar en fibras de refuerzo en un preimpregnado, a menudo se usan resinas termoendurecibles tales como resinas de poliéster insaturado, resinas de viniléster y resinas epoxi debido a la facilidad de impregnación en un haz de fibras, pero las resinas termoendurecibles se vuelven un polímero insoluble e infusible que tiene una estructura de red tridimensional mediante curado. Dicho polímero es difícil de reciclar, y el problema de la eliminación se vuelve más serio.

50

55

60

Como resina de matriz termoplástica utilizada para un preimpregnado, se usan diversas resinas tales como polietileno, poliéster, poliamida y policarbonato. En aplicaciones que requieren un alto rendimiento, tales como aplicaciones aeroespaciales, se usan adecuadamente poliéter éter cetona, polieterimida, sulfuro de polifenileno y similares que son excelentes en cuanto a resistencia al calor, resistencia química y propiedades mecánicas.

65

Sin embargo, dicho preimpregnado de resina termoplástica tiene problemas porque, en un proceso de producción para impregnar un haz de fibras con una resina matriz, se requieren una alta temperatura y una alta presión debido a su alto peso molecular en comparación con las de las resinas termoendurecibles; es difícil producir un preimpregnado que tenga un alto contenido de fibra; y un preimpregnado producido tiene tantas partes no impregnadas que no se pueden proporcionar suficientes propiedades mecánicas.

Los materiales compuestos reforzados con fibras que comprenden un sustrato de fibra de refuerzo continuo y una resina de matriz son ligeros y tienen excelentes propiedades dinámicas, y son ampliamente utilizados en aplicaciones de equipos deportivos, aplicaciones aeroespaciales, aplicaciones industriales generales y similares. En particular, los materiales compuestos que comprenden una fibra de carbono como fibra de refuerzo (CFRP) tienen una resistencia específica y una rigidez específica que son superiores a las de los materiales metálicos, y su cantidad utilizada aumenta principalmente en aplicaciones aeroespaciales. Como resina de matriz, preferentemente hasta ahora se han usado las resinas termoendurecibles debido a su impregnación satisfactoria en un sustrato de fibra de refuerzo. Las resinas termoplásticas no son aptas para producir fácilmente un material de moldeo con alta productividad porque son de alto peso molecular, tienen una alta viscosidad en comparación con las resinas termoendurecibles y requieren una temperatura de proceso más alta.

Sin embargo, los materiales compuestos que comprenden una resina termoplástica como resina de matriz han recibido atención en los últimos años ya que tales materiales compuestos pueden moldearse en un corto periodo de tiempo; el artículo moldeado resultante es reciclable; y son excelentes en cuanto a post-procesabilidad tales como adhesión térmica y reforma térmica.

Además, los materiales compuestos reforzados con fibras que comprenden una fibra de refuerzo y una resina de matriz permiten el diseño del material aprovechando las ventajas de la fibra de refuerzo y la matriz de resina y, en consecuencia, su uso se expande al campo aeroespacial, campo de equipo de transporte/maquinaria industrial, campo de ingeniería civil y construcción, campo deportivo/de ocio, y similares.

Como fibra de refuerzo, se usan fibra de vidrio, fibra de aramida, fibra de carbono, fibra de boro y similares. Como resina de matriz, se usan resina termoendurecible y resina termoplástica, pero a menudo se usa resina termoendurecible, que se impregna fácilmente en una fibra de refuerzo. Sin embargo, los materiales compuestos reforzados con fibras que comprenden una resina termoendurecible tienen problemas porque la productividad es baja debido a que se requiere un tiempo prolongado para el curado térmico y porque la vida útil de un preimpregnado está restringida.

Por el contrario, los materiales compuestos reforzados con fibras que comprenden una resina termoplástica como matriz se han puesto en práctica por razones de productividad elevada ya que dichos materiales compuestos reforzados con fibras no necesitan reacción de curado y se pueden soldar, reparar y reciclar fácilmente.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

El Documento de Patente 1 describe un método para producir un material de moldeo en el que para impregnar fácilmente una resina termoplástica en un haz de fibras de refuerzo continuo, se impregna una resina termoplástica de bajo peso molecular, y a continuación la resultante se integra con una resina termoplástica de alto peso molecular.

El Documento de Patente 2 describe un material de moldeo que comprende una resina termoplástica de alto peso molecular y un material compuesto de prepolímero de sulfuro de poliarileno y fibras de refuerzo continuas, estando configurada la resina termoplástica de alto peso molecular para estar en contacto con el material compuesto. El prepolímero de sulfuro de poliarileno es un material excelente porque se impregna fácilmente en un haz de fibras de refuerzo y, por lo tanto, aumenta la productividad de un material de moldeo y, además, se dispersa o disuelve fácilmente en una resina de matriz en un proceso de moldeo para mejorar la dispersión de las fibras de refuerzo en un artículo moldeado.

El Documento de Patente 3 describe un material de moldeo que comprende una resina termoplástica de alto peso molecular y un compuesto de sulfuro de poliarileno de alto peso molecular y fibras de refuerzo continuas, estando configurada la resina termoplástica de alto peso molecular para estar en contacto con el compuesto. Este documento describe un método para producir un material de moldeo con alta productividad en el que un prepolímero de sulfuro de poliarileno que tiene una baja viscosidad en estado fundido se impregna en fibras de refuerzo y a continuación se polimeriza en sulfuro de poliarileno de alto peso molecular. Además, dado que el sulfuro de poliarileno en el material de moldeo es de alto peso molecular, el material de moldeo proporciona un artículo moldeado con excelente resistencia al calor.

El Documento de Patente 4 describe un oligómero de poli (aril-éter) cíclico, un método para producir el mismo, y un método para polimerizar el oligómero de poli (aril-éter) cíclico.

5 El Documento de Patente 5 describe un método para producir un preimpregnado que comprende suspender sulfuro de poliarileno en un medio de dispersión para facilitar la impregnación en una estera de fibra de vidrio. El Documento de Patente 6 describe un método para producir un laminado no a través de un material preimpregnado, comprendiendo el método laminar un sulfuro de poliarileno de peso molecular relativamente bajo en forma de una lámina junto con sustratos de fibra.

10 El Documento de Patente 7 describe un preimpregnado obtenido impregnando las fibras de refuerzo con sulfuro de poliarileno cíclico de bajo peso molecular. Este método produce un preimpregnado con alta productividad debido a que el sulfuro de poliarileno cíclico tiene excelentes propiedades de impregnación. Este método también proporciona un laminado que tiene excelentes propiedades mecánicas al polimerizar térmicamente el sulfuro de poliarileno cíclico durante el moldeo.

15 El Documento de Patente 8 propone un método que comprende la colocación de películas de resina termoplásticas cristalinas en ambas superficies de un sustrato en forma de lámina hecha de fibras de refuerzo continuas, aplicando una presión de 5 a 30 kg/cm² (aproximadamente 0,5 a 3 MPa) a una temperatura 150 °C mayor que el punto de fusión de la resina e impregnando la resina termoplástica en el haz de fibras de refuerzo.

20 El Documento de Patente 9 describe un método para producir un sustrato de moldeo reforzado con fibras que comprende combinar un haz de fibras de refuerzo continuo con sulfuro de poliarileno cíclico de bajo peso molecular y calentar el material compuesto de 200 a 450 °C para polimerizar el sulfuro de poliarileno cíclico en un sulfuro de poliarileno de alto peso molecular.

25 El Documento de Patente 10 describe un método para producir un material compuesto reforzado con fibras que comprende formar previamente sulfuro de poliarileno que tiene una viscosidad en estado fundido de 300 a 2000 Pa-s y un alargamiento a la tracción hasta rotura del 10 % o más en una lámina, laminar la lámina y reforzar sustratos de fibra alternativamente, y comprimir el laminado a una presión de 0,98 a 9,8 MPa a una temperatura de 300 a 350 °C para impregnar el sulfuro de poliarileno en el sustrato de fibra de refuerzo.

30 El Documento de Patente 11 describe un método para producir un material compuesto reforzado con fibras que comprende la fusión térmica de un prepolímero de sulfuro de poliarileno a 200-300 °C para formar una solución fundida que tiene una viscosidad en estado fundido de 10 Pa-s o inferior, impregnando la solución fundida en un sustrato de fibra de refuerzo, y a continuación calentando el resultante a 300-400 °C para polimerizar el prepolímero de sulfuro de poliarileno. Este es un método de producción excelente que es capaz de producir fácilmente un material compuesto reforzado con fibras que comprende un sustrato de fibra de refuerzo y sulfuro de poliarileno de alto peso molecular con alta productividad.

Documento de patente 1: JP H 10-138379 A

40 Documento de patente 2: JP 2008-231291 A

Documento de patente 3: JP 2008-231292 A

Documento de patente 4: JP H 03-88828 A

45 Documento de patente 5: JP H 05-39371 A

Documento de patente 6: JP H 09-25346 A

50 Documento de patente 7: JP 2008-231237 A

Documento de patente 8: JP H 08-118489 A

Documento de patente 9: JP 2008-231289 A

55 Documento de patente 10: Patente japonesa n.º 3598510

Documento de patente 11: JP 2008-231236 A

60 Se proporcionan ejemplos adicionales de materiales de moldeo en los documentos EP 2508518 y EP 2138530.

Sumario de la invención

Problemas a resolver por la invención

65 El método descrito en el Documento de Patente 1 satisface las propiedades de impregnación cuando se usa una resina termoplástica de bajo peso molecular, pero, por otro lado, presenta problemas de mala manejabilidad de un

material de moldeo y dificultad para mejorar suficientemente las propiedades de un artículo moldeado.

5 El material de moldeo descrito en el Documento de Patente 2 tiene una excelente resistencia al calor debido a que se usa prepolímero de sulfuro de poliarileno. Sin embargo, en situaciones donde se seleccionan varias resinas termoplásticas para una resina de matriz de acuerdo con las necesidades diversas de un material compuesto reforzado con fibras, además del prepolímero de sulfuro de poliarileno, se han demandado adyuvantes de impregnación/dispersión altamente resistentes al calor desde el punto de vista de la compatibilidad con la resina de la matriz.

10 El material de moldeo descrito en el Documento de Patente 3 tiene una resistencia al calor y unas propiedades dinámicas excelentes debido a que se usa sulfuro de poliarileno de alto peso molecular. Sin embargo, en situaciones donde se seleccionan varias resinas termoplásticas para una resina de matriz de acuerdo con las necesidades diversas de un material compuesto reforzado con fibras, además del sulfuro de poliarileno, se han demandado materiales de moldeo que comprenden una resina termoplástica altamente resistente al calor desde el punto de vista de la compatibilidad con la resina de la matriz.

15 El método descrito en el Documento de Patente 4 tiene el problema de que el punto de fusión del oligómero de poli (éter de arilo) cíclico resultante es tan alto como 340 °C o superior, y es necesario un proceso de calentamiento a alta temperatura para la producción de un material de moldeo. En consecuencia, se han demandado materiales de moldeo que puedan producirse fácilmente a una temperatura más baja desde el punto de vista de la eficiencia económica y la productividad industriales.

20 El método descrito en el Documento de Patente 5 tiene el problema de que se requieren equipo y tiempo para secar el medio de dispersión, y además es difícil eliminar completamente el medio de dispersión, de modo que no se pueden proporcionar suficientes propiedades mecánicas debido a huecos formados por volatilización del medio de dispersión durante el moldeo por laminación. El método descrito en el Documento de Patente 6 tiene el problema de que se requieren condiciones de moldeo a alta temperatura/alta presión, y defectos tales como la no impregnación dan como resultado propiedades mecánicas pobres.

25 La preimpregnación descrita en el Documento de Patente 7 tiene una excelente resistencia al calor debido a que se usa un prepolímero de sulfuro de poliarileno. Sin embargo, a medida que se diversifican las necesidades de un material compuesto reforzado con fibras, además del sulfuro de poliarileno, se han demandado materiales de moldeo que comprenden una resina termoplástica altamente resistente al calor, por ejemplo, poli (fenileno éter éter cetona).

30 En el método descrito en el Documento de Patente 8, dado que se requiere una temperatura dura para la impregnación de una resina termoplástica, se produce la descomposición térmica de la resina; en consecuencia, las propiedades de un artículo moldeado no se pueden potenciar suficientemente, y es difícil producir económicamente un material de moldeo con alta productividad.

35 El método descrito en el Documento de Patente 9 es un método de producción excelente que es capaz de producir fácilmente un material de moldeo que comprende un haz de fibras de refuerzo continuo y sulfuro de poliarileno de alto peso molecular con alta productividad. Sin embargo, dado que las necesidades de un material compuesto reforzado con fibras que comprende una resina termoplástica son diversas, además del sulfuro de poliarileno, se han demandado materiales de moldeo que comprenden una resina termoplástica altamente resistente al calor, por ejemplo, poliéter éter cetona.

40 El método descrito en el Documento de Patente 10 tiene problemas. Por ejemplo, el sustrato de fibra de refuerzo está poco impregnado porque la viscosidad en estado fundido del sulfuro de poliarileno utilizado es superior a 10 Pa-s, y debido a los huecos formados en el material compuesto reforzado con fibras resultante, no se puede proporcionar una alta resistencia mecánica; y es necesaria una alta presión en la impregnación en la fibra de refuerzo, y en consecuencia, se requiere un alto coste para un aparato de inyección y un molde.

45 El método descrito en el Documento de Patente 11 tiene una excelente resistencia al calor porque se usa un prepolímero de sulfuro de poliarileno. Sin embargo, a medida que se diversifican las necesidades de un material compuesto reforzado con fibras, además del sulfuro de poliarileno, se han demandado materiales compuestos reforzados con fibras que comprenden una resina termoplástica altamente resistente al calor, por ejemplo, poli (fenileno éter éter cetona).

50 Un objetivo de la presente invención es superar los problemas de la técnica anterior y proporcionar, usando un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) con propiedades de fusión mejoradas en un material de moldeo que comprende un haz de fibras de refuerzo continuo y una resina termoplástica, un material de moldeo que es excelente en cuanto a productividad, manejabilidad y moldeabilidad y proporciona un artículo moldeado que tiene excelentes propiedades dinámicas, y un método de moldeo excelente en productividad y moldeabilidad usando el material de moldeo.

Otro objetivo de la presente invención es resolver los problemas mencionados anteriormente y proporcionar un método para producir un material de moldeo y un material compuesto reforzado con fibras que comprende un sustrato de fibra de refuerzo y poli (fenileno éter éter cetona) con más facilidad y alta productividad.

5 Medios para resolver estos problemas

Para resolver estos problemas, el material de moldeo de la presente invención tiene la siguiente constitución.

Un material de moldeo que comprende:

- 10 un material compuesto del 1 al 50 % en peso de un haz de fibras de refuerzo continuo (A) y del 0,1 al 20 % en peso de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B);
y del 30 al 98,9 % en peso de una resina termoplástica (C) que se adhiere al material compuesto, en el que el componente (B) tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

15 El método de moldeo de la presente invención tiene la siguiente constitución; es decir, un método de moldeo, que comprende moldear a presión el material de moldeo descrito anteriormente usando un molde.

20 El método para producir un material de moldeo de la presente invención tiene la siguiente constitución; es decir, un método para producir un material de moldeo, que comprende las etapas de:

- (I) estirar e introducir continuamente un sustrato de fibra de refuerzo (A');
25 (II) combinar el componente (A') con un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) para formar un material compuesto;
(III) polimerizar el componente (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'); y
(IV) enfriar y recoger el material compuesto del componente (A') y el componente (B'),

en el que el componente (B) tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

30 El método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención tiene cualquiera de las siguientes constituciones (1) a (3): es decir,

(1) Un método para producir un material compuesto reforzado con fibras, que comprende las etapas de:

- 35 (I-1) poner un sustrato de fibra de refuerzo (A') en un molde;
(II-1) fundir por calor un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) para formar una solución en estado fundido;
(III-1) inyectar la solución fundida obtenida en la etapa (II-1) en el molde de la etapa (I-1) para impregnar el componente (B) en el componente (A'); y
40 (IV-1) polimerizar térmicamente el componente (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'),

en el que el componente (B) utilizado en la etapa (II-1) tiene un punto de fusión no superior a 270 °C, o
(2) Un método para producir un material compuesto reforzado con fibras, que comprende las etapas de:

- 45 (I-2) estirar e introducir continuamente un sustrato de fibra de refuerzo (A');
(II-2) fundir por calor un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en un baño de impregnación para formar una solución en estado fundido;
(III-2) pasar el componente (A') continuamente a través del baño de impregnación de la etapa (II-2) para impregnar el componente (B) en el componente (A') y devanar el compuesto resultante alrededor de un mandril;
50 y (IV-2) polimerizar térmicamente el componente (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'),

en el que el componente (B) utilizado en la etapa (II-2) tiene un punto de fusión no superior a 270 °C, o
(3) Un método para producir un material compuesto reforzado con fibras, que comprende las etapas de:

- 55 (I-3) estirar e introducir continuamente un sustrato de fibra de refuerzo (A');
(II-3) fundir por calor un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en un baño de impregnación para formar una solución en estado fundido;
(III-3) pasar el componente (A') continuamente a través del baño de impregnación de la etapa (II-3) para formar un compuesto del componente (B) y el componente (A') impregnado con el mismo; y
60 (IV-3) pultrudir el compuesto obtenido continuamente a través de un molde para polimerizar térmicamente el componente (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'), en el que el componente (B) utilizado en la etapa (II-3) tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

65 En el material de moldeo de la presente invención, el componente (B) preferentemente comprende una poli (fenileno éter éter cetona) cíclica en una cantidad del 60 % en peso o superior.

En el material de moldeo de la presente invención, el componente (B) es preferentemente una mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica que tiene diferentes números de unidades de repetición (m).

5 En el material de moldeo de la presente invención, el material compuesto comprende preferentemente del 0,001 al 20 % molar de un catalizador de polimerización (D) por unidad estructural de 1 mol de éter éter cetona en el componente (B).

10 El material de moldeo de la presente invención es preferentemente un material de moldeo que comprende un material compuesto del 1 al 50 % en peso de un haz de fibras de refuerzo continuo (A) y del 0,1 al 30 % en peso de una poli (fenileno éter éter cetona) (B') y del 20 al 98,9 % en peso de una resina termoplástica (C) que se adhiere al material compuesto, en el que el componente (B') es una poli (fenileno éter éter cetona) obtenida polimerizando un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) que tiene un punto de fusión no superior a 270 °C usando un catalizador de polimerización (D).

15 En el material de moldeo de la presente invención, el componente (B') tiene una entalpía de fusión cristalina ΔH determinada por DSC de no inferior a 40 J/g.

20 En el material de moldeo de la presente invención, el componente (A) contiene preferentemente al menos 10.000 monofilamentos de fibra de carbono.

En el material de moldeo de la presente invención, el componente (C) es preferentemente al menos uno seleccionado entre resina de poliamida, resina de poliéterimida, resina de poliamida-imida, resina de poliéter éter cetona y resina de sulfuro de polifenileno.

25 En el material de moldeo de la presente invención, el componente (D) es preferentemente una sal de metal alcalino.

En el material de moldeo de la presente invención, se prefiere que el componente (A) esté dispuesto sustancialmente paralelo a la dirección del centro del eje, y la longitud del componente (A) sea sustancialmente la misma que la longitud del material de moldeo.

30 En el material de moldeo de la presente invención, se prefiere que el material compuesto forme una estructura de núcleo, y el componente (C) rodee el material compuesto para formar una estructura de núcleo-envoltura.

35 En el material de moldeo de la presente invención, la forma del material de moldeo es preferentemente un gránulo de fibra larga.

40 El material de moldeo de la presente invención es preferentemente un material de moldeo que comprende un sustrato de fibra de refuerzo (A'), un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y un catalizador de polimerización (D), en el que el componente (B) tiene un punto de fusión no superior a 270 °C, en el que el contenido del componente (A') es del 30 % en peso o superior basado en el 100 % en peso del total del sustrato de fibra de refuerzo (A') y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y el contenido de componente (D) es del 0,001 a 20 % en moles por unidad estructural de 1 mol de éter éter cetona en el componente (B).

45 En el material de moldeo de la presente invención, el componente (B) preferentemente comprende una poli (fenileno éter éter cetona) cíclica en una cantidad del 60 % en peso o superior.

En el material de moldeo de la presente invención, el componente (B) es preferentemente una mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica que tiene diferentes números de unidades de repetición (m).

50 En el material de moldeo de la presente invención, el componente (A') es preferentemente una fibra de carbono.

En el material de moldeo de este aspecto de la presente invención, el contenido del componente (A') es del 30 % en peso o superior.

55 En el material de moldeo de este aspecto de la presente invención, el contenido del componente (D) es del 0,001 al 20 % molar por unidad estructural de 1 mol de éter éter cetona en el componente (B).

En el método de moldeo de la presente invención, el componente (B) se polimeriza preferentemente en una poli (fenileno éter éter cetona) (B') en el molde.

60 En el método de moldeo de la presente invención, la temperatura superficial del molde durante la polimerización del componente (B) en el componente (B') preferentemente no es más alta que el punto de fusión del componente (B').

65 En el método de moldeo de la presente invención, después de que el componente (B) se polimeriza en el componente (B') en el molde, el molde se abre preferentemente sin refrigeración para extraer un artículo moldeado.

En el método para producir un material de moldeo de la presente invención, el componente (B) preferentemente comprende una poli (fenileno éter éter cetona) cíclica en una cantidad del 60 % en peso o superior.

5 En el método para producir un material de moldeo de la presente invención, el componente (B) es preferentemente una mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica que tiene diferentes números de unidades de repetición (m).

En el método para producir un material de moldeo de la presente invención, es preferible combinar adicionalmente un catalizador de polimerización (D) con los otros componentes en la etapa (II).

10 En el método para producir un material de moldeo de la presente invención, las etapas (I) a (IV) se realizan preferentemente en línea.

En el método para producir un material de moldeo de la presente invención, la velocidad de recogida en la etapa (IV) es preferentemente de 1 a 100 m/min.

15 En el método para producir un material de moldeo de la presente invención, se prefiere que en la etapa (II), el componente fundido por calor (B) se aplique al componente (A') para formar un compuesto.

20 En el método para producir un material de moldeo de la presente invención, se prefiere que en la etapa (II), el componente (B) en al menos una forma seleccionada del grupo que consiste en partículas, fibras y escamas se aplique al componente (A') para formar un compuesto.

25 En el método para producir un material de moldeo de la presente invención, se prefiere que en la etapa (II), el componente (B) en al menos una forma seleccionada del grupo que consiste en una película, una lámina y una tela no tejida se aplique al componente (A') para formar un compuesto.

En el método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención, el componente (B) comprende preferentemente una poli (fenileno éter éter cetona) cíclica en una cantidad del 60 % en peso o superior.

30 En el método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención, el componente (B) es preferentemente una mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica que tiene diferentes números de unidades de repetición (m).

35 En el método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención, es preferible añadir adicionalmente un catalizador de polimerización (D) a una solución en estado fundido del componente (B).

En el método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención, en la etapa (II-1), (II-2) o (II-3), la viscosidad en estado fundido de la solución fundida del componente (B) se ajusta preferentemente a 10 Pa·s o inferior.

40 En el método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención, en la etapa (IV-1), (IV-2) o (IV-3), la polimerización térmica se realiza preferentemente a una temperatura de 160 °C a 330 °C.

Efectos de la invención

45 Utilizando el material de moldeo que comprende un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o una poli (fenileno éter éter cetona) (B') de acuerdo con la presente invención, se puede producir fácilmente un artículo moldeado que tiene excelentes propiedades dinámicas mediante el uso del material de moldeo excelente en eficiencia económica y productividad.

50 El material de moldeo que comprende un sustrato de fibra de refuerzo (A') de acuerdo con la presente invención es excelente en cuanto a manejabilidad y moldeabilidad y también puede alcanzar un alto contenido de fibra, proporcionando así un artículo moldeado que tiene excelentes propiedades mecánicas. Además, el material de moldeo es excelente en cuanto a eficiencia económica, productividad y manejabilidad, ya que puede moldearse en un material compuesto reforzado con fibras calentando el material de moldeo a baja temperatura durante un corto periodo de tiempo.

60 De acuerdo con el método para producir un material de moldeo de la presente invención, un sustrato de fibra de refuerzo puede combinarse fácilmente con una poli (fenileno éter éter cetona), que permite una productividad mejorada tal como una velocidad de recogida incrementada y una eficiencia económica mejorada tal como una bajada temperatura del proceso. De este modo, el método se usa adecuadamente para producir un material de moldeo tal como un preimpregnado, semipreg semiimpregnado y tela.

65 De acuerdo con el método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención, un sustrato de fibra de refuerzo se puede combinar fácilmente con una poli (fenileno éter éter cetona), que permite una productividad mejorada debido a propiedades de impregnación mejoradas y una eficiencia económica mejorada tal

como una temperatura de proceso reducida. Por lo tanto, el método se usa adecuadamente para producir un material compuesto reforzado con fibras.

Breve descripción de los dibujos

- 5 La FIG. 1 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de una configuración de un material compuesto de un haz de fibras de refuerzo (A) y un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o una poli (fenileno éter éter cetona) (B');
- 10 La FIG. 2 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de un aspecto preferido del material de moldeo de la presente invención;
- La FIG. 3 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de una configuración de una sección transversal en la dirección del centro del árbol de acuerdo con un aspecto preferido del material de moldeo de la presente invención;
- 15 La FIG. 4 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de una configuración de una sección transversal en la dirección del centro del árbol de acuerdo con un aspecto preferido del material de moldeo de la presente invención;
- La FIG. 5 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de una configuración de una sección transversal en la dirección del centro del árbol de acuerdo con un aspecto preferido del material de moldeo de la presente invención;
- 20 La FIG. 6 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de una configuración de una sección transversal en la dirección del centro del árbol de acuerdo con un aspecto preferido del material de moldeo de la presente invención;
- La FIG. 7 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de una configuración de una sección transversal en la dirección ortogonal de acuerdo con un aspecto preferido del material de moldeo de la presente invención;
- 25 La FIG. 8 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de una configuración de una sección transversal en la dirección ortogonal de acuerdo con un aspecto preferido del material de moldeo de la presente invención;
- La FIG. 9 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de una configuración de una sección transversal en la dirección ortogonal de acuerdo con un aspecto preferido del material de moldeo de la presente invención;
- 30 La FIG. 10 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de una configuración de una sección transversal en la dirección ortogonal de acuerdo con un aspecto preferido del material de moldeo de la presente invención;
- La FIG. 11 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de una configuración de una sección transversal en la dirección ortogonal de acuerdo con un aspecto preferido del material de moldeo de la presente invención;
- La FIG. 12 es una vista en perspectiva de un accesorio para evaluar la propiedad de drapeado;
- 35 La FIG. 13 es un ejemplo de un aparato de producción usado en el método para producir un material de moldeo de acuerdo con la presente invención. La flecha representa la dirección de recogida de un sustrato de moldeo reforzado con fibra;
- La FIG. 14 es un ejemplo de un aparato de producción usado en el método para producir un material de moldeo de acuerdo con la presente invención. La flecha representa la dirección de recogida de un sustrato de moldeo reforzado con fibra;
- 40 La FIG. 15 es un ejemplo de un aparato de producción usado en el método para producir un material de moldeo de acuerdo con la presente invención. La flecha representa la dirección de recogida de un sustrato de moldeo reforzado con fibra;
- La FIG. 16 es una vista en sección transversal esquemática que muestra un ejemplo de un árbol propulsor obtenido mediante la presente invención; y
- 45 La FIG. 17 es una vista en sección transversal esquemática que muestra un ejemplo de una configuración de un cuerpo cilíndrico hecho de un material compuesto reforzado con fibras obtenido mediante la presente invención.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

- 50 El material de moldeo de la presente invención comprende un haz de fibras de refuerzo continuo (A) o un sustrato de fibra de refuerzo (A'), un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y una resina termoplástica (C). Adicionalmente, el material de moldeo de la presente invención puede comprender además un catalizador de polimerización (D) en un compuesto, y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se puede convertir en una poli (fenileno éter éter cetona) (B') mediante polimerización térmica en presencia del catalizador de polimerización
- 55 (D). Primero, se describirá cada componente.

<Fibra de refuerzo>

- 60 Ejemplos de fibras de refuerzo que se pueden usar para el haz de fibras de refuerzo continuo (A) o el sustrato de fibras de refuerzo (A') de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras de boro, fibras de alúmina, fibras minerales y fibras de carburo de silicio, y se pueden usar dos o más de dichas fibras en combinación.

- 65 En particular, se prefieren las fibras de carbono porque tienen una resistencia específica y una rigidez específica excelentes y mejoran las propiedades dinámicas de un artículo moldeado. Entre ellas, para obtener un artículo moldeado que tenga un peso ligero, alta resistencia y alto módulo elástico, se usan preferentemente fibras de

carbono, y, en particular, se usan preferentemente fibras de carbono con un módulo de tracción de 200 a 700 GPa. Además, las fibras de carbono y las fibras de refuerzo recubiertas de metal tienen el efecto de mejorar la conductividad de un artículo moldeado debido a su alta conductividad, y por lo tanto son particularmente preferidas, por ejemplo, para un alojamiento de equipo electrónico que requiere propiedades de blindaje electromagnético.

5 En una realización más preferida de fibras de carbono, la cantidad de grupos funcionales superficiales (O/C), que es la relación atómica de oxígeno (O) a carbono (C) en la superficie de la fibra, medida por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, se encuentra en el intervalo de 0,05 a 0,4. Cuanto mayor es la O/C, mayor es la cantidad de grupos funcionales en la superficie de la fibra de carbono, y esto aumenta la adhesión a una resina de matriz. Sin embargo, si la O/C es demasiado alta, la estructura cristalina en la superficie de la fibra de carbono puede ser destruida. Cuando la O/C está dentro del intervalo preferido, se puede obtener un artículo moldeado que tiene propiedades dinámicas equilibradas de forma excelente.

15 La cantidad de grupos funcionales superficiales (O/C) se determina mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos x de acuerdo con el siguiente procedimiento. En primer lugar, las fibras de carbono a partir de las cuales se ha eliminado un agente de encolado y similares con un disolvente se cortan y se extienden sobre un soporte de muestra hecho de cobre. A continuación, el ángulo de despegue del fotoelectrón se establece en 90°, y usando $MgK_{\alpha 1,2}$ como fuente de rayos X, el interior de una cámara de muestra se mantiene en 1×10^{-8} Torr ($1,3 \times 10^{-6}$ Pa). Como corrección de un pico asociado con la electrificación durante la medición, el valor de la energía cinética (KE) del pico principal de C 1s se establece en 969 eV. El área del pico de C 1s se determina dibujando una línea base recta en el intervalo de KE de 958 a 972 eV. El área del pico O 1s se determina dibujando una línea base recta en el intervalo KE de 714 a 726 eV. La cantidad de grupos funcionales superficiales (O/C) se calcula como relación atómica de la relación del área del pico O 1s al área del pico C 1s descrita anteriormente usando un valor de corrección de sensibilidad específico del aparato.

25 El haz de fibras de refuerzo continuo (A) utilizado para el material de moldeo de la presente invención significa que un haz de fibras de refuerzo que comprende monofilamentos dispuestos unidireccionalmente es continuo en la dirección longitudinal. Sin embargo, todos los monofilamentos en el haz de fibras de refuerzo no tienen por qué ser necesariamente continuos en toda su longitud, y algunos de los monofilamentos pueden romperse a medio camino. Ejemplos de dichos haces de fibras de refuerzo continuos incluyen un haz de fibras unidireccionales, un haz de fibras bidireccionales y un haz de fibras multidireccionales, y desde el punto de vista de la productividad se puede usar más preferentemente un haz de fibras unidireccionales durante el proceso para producir un material de moldeo.

35 El haz de fibras de refuerzo (A) en la presente invención se vuelve económicamente más ventajoso a medida que aumenta el número de monofilamentos de la fibra de refuerzo, y así el número de monofilamentos es preferentemente de 10.000 o más. Sin embargo, el mayor número de monofilamentos de fibra de refuerzo suele ser desventajoso para las propiedades de impregnación de una resina de matriz, y, por lo tanto, cuando se usa un haz de fibras de carbono como haz de fibras de refuerzo (A), el número de monofilamentos es más preferentemente de 15.000 a 100.000, y en particular preferentemente de 20.000 a 50.000, con el fin de lograr el equilibrio entre la eficiencia económica y las propiedades de impregnación. En particular, excelentes propiedades de impregnación de la resina termoplástica durante el proceso para producir un material de moldeo y una dispersión satisfactoria de fibras de refuerzo en un artículo moldeado en el momento del moldeo por inyección, que son los efectos de la presente invención, son adecuados para un haz de fibras de refuerzo que tiene una mayor cantidad de fibras.

45 Además, para agrupar monofilamentos en un haz de fibras de refuerzo, se puede usar un agente de encolado además del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) de la presente invención. Esto es con el fin de mejorar la manejabilidad durante la transferencia de fibras de refuerzo y la procesabilidad durante el proceso para producir un material de moldeo aplicando el agente de encolado al haz de fibras de refuerzo. Se pueden usar agentes de encolado tales como resina epoxídica, resina de uretano, resina acrílica y diversas resinas termoplásticas, solos o en combinación de dos o más de ellos, siempre que se logre el objeto de la presente invención.

55 Los ejemplos de la forma y disposición del sustrato de fibra de refuerzo (A') utilizado en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, sustratos que comprenden fibras de refuerzo continuas dispuestas unidireccionalmente (en lo sucesivo también denominadas simplemente "sustrato dispuesto unidireccionalmente"), telas (paños), telas no tejidas, esteras, tejidos, trenzas, hilos y estopas. Entre ellos, se utilizan preferentemente sustratos dispuestos unidireccionalmente porque las propiedades de resistencia se pueden diseñar fácilmente dependiendo de la estructura de laminación; las telas son preferidas porque pueden conformarse fácilmente en una forma curva; y las esteras y telas no tejidas se usan preferentemente porque pueden moldearse fácilmente en la dirección del espesor. "Sustrato dispuesto unidireccionalmente" como se usa en el presente documento se refiere a un sustrato que comprende una pluralidad de fibras de refuerzo dispuestas en paralelo. Dicho sustrato dispuesto unidireccionalmente se puede obtener, por ejemplo, mediante el método en el que una pluralidad de los haces de fibras de refuerzo (A) mencionados anteriormente se alinean unidireccionalmente y se forman en una lámina.

65 Cuando el sustrato de fibra de refuerzo (A') es un sustrato dispuesto de manera unidireccional, una tela, una tela no tejida, o una estera, el número de monofilamentos de fibra de refuerzo no está particularmente restringido.

Además, al sustrato de fibra de refuerzo (A'), se le puede añadir un aglutinante además del componente (B) en la presente invención para evitar la separación de los monofilamentos. Esto es con el fin de mejorar la manejabilidad durante la transferencia del sustrato de fibra de refuerzo (A') y la procesabilidad durante el proceso para producir un material de moldeo aplicando el aglutinante al sustrato de fibra de refuerzo (A'). Se pueden usar aglutinantes tales como resina epoxídica, resina de uretano, resina acrílica y diversas resinas termoplásticas, solos o en combinación de dos o más de ellos, siempre que se logre el objeto de la presente invención.

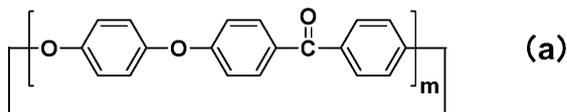
<Oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B)>

El oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) utilizado en la presente invención tiene preferentemente un punto de fusión no superior a 270 °C, preferentemente no superior a 250 °C, más preferentemente no superior a 230 °C, aún más preferentemente no superior a 200 °C, y en particular preferentemente no superior a 180 °C, por ejemplo. Cuanto menor es el punto de fusión del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), menor puede ser la temperatura de procesamiento, y menor puede ser la temperatura del proceso. Esto es ventajoso porque la energía requerida para el procesamiento puede reducirse. Además, cuanto más bajo es el punto de fusión del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), menor puede ser la temperatura de moldeo; en consecuencia, se puede reducir la energía requerida para un proceso de moldeo y se puede reducir la degradación térmica de los componentes. Además, dado que la temperatura del proceso puede fijarse baja, por ejemplo, la temperatura de amasado en estado fundido puede fijarse suficientemente inferior a la temperatura de polimerización en la etapa de fundir y mezclar el catalizador de polimerización (D) mencionado a continuación y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B). Estos efectos inhiben dicha reacción desfavorable que en el proceso para producir un material de moldeo, la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) transcurre durante el almacenamiento o antes de la impregnación en el haz de fibras de refuerzo (A) o sustrato de fibra de refuerzo (A'), lo que resulta en un aumento de la viscosidad de fusión. El punto de fusión del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) puede medirse observando una temperatura pico endotérmica usando un calorímetro de barrido diferencial.

El oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la presente invención es preferentemente una composición de poli (fenileno éter éter cetona) que comprende una poli (fenileno éter éter cetona) cíclica en una cantidad del 60 % en peso o superior, más preferentemente del 65 % en peso o superior, aún más preferentemente del 70 % en peso o superior, y aún más preferentemente del 75 % en peso o superior.

La poli (fenileno éter éter cetona) cíclica en la presente invención es un compuesto cíclico que tiene p-fenileno-cetona y p-fenileno-éter en una unidad estructural de repetición, representada por la Fórmula (a) a continuación.

[Fórmula química 1]



En la Fórmula (a), el número de unidades de repetición (m) se encuentra en el intervalo de 2 a 40, más preferentemente de 2 a 20, aún más preferentemente de 2 a 15, y en particular preferentemente de 2 a 10, por ejemplo. El punto de fusión del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) tiende a aumentar con un número creciente de unidades de repetición (m), y, por lo tanto, el número de unidades de repetición (m) está preferentemente en el intervalo anterior para fundir el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) a baja temperatura.

Además, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) es preferentemente una mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica que tiene diferentes números de unidades de repetición (m), más preferentemente al menos tres números diferentes de unidades de repetición (m), aún más preferentemente al menos cuatro números de unidades de repetición (m), y en particular preferentemente al menos cinco números de unidades de repetición (m). Además, se prefiere en particular que el número de unidades de repetición (m) sea consecutivo. En comparación con un único compuesto que tiene un único número de unidades de repetición (m), una mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica que tiene diferentes números de unidades de repetición (m) tiende a tener un punto de fusión bajo. Además, en comparación con una mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica que tiene dos números diferentes de unidades de repetición (m), una mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) que tiene tres o más números de unidades de repetición (m) tiende a tener un punto de fusión aún más bajo. Además, en comparación con una mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica que tiene números no consecutivos de unidades de repetición (m), una mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) que tiene números consecutivos de unidades de repetición (m) tiende a tener un punto de fusión aún más bajo. La poli (fenileno éter éter cetona) cíclica que tiene números diferentes de unidades de repetición (m) puede analizarse mediante fraccionamiento por cromatografía líquida de alta resolución. Además, la composición del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), es decir, la fracción en peso de cada poli (fenileno éter éter cetona) cíclica que tiene diferentes números de unidades de repetición (m) contenidas en el oligómero poli (fenileno éter éter cetona) (B) puede calcularse a partir de la relación de área de pico de cada poli (fenileno éter éter cetona) cíclica mediante cromatografía líquida de alta

resolución.

El principal ejemplo de componentes de impurezas en el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), es decir, componentes distintos de la poli (fenileno éter éter cetona) cíclica, es una poli (fenileno éter éter cetona) lineal. Dado que la poli (fenileno éter éter cetona) lineal tiene un alto punto de fusión, el punto de fusión del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) tiende a aumentar a medida que aumenta la fracción en peso de la poli (fenileno éter éter cetona) lineal. Por lo tanto, cuando la fracción en peso de la poli (fenileno éter éter cetona) cíclica en el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) está dentro del intervalo descrito anteriormente, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) tiende a tener un bajo punto de fusión

El oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la presente invención que tiene las características descritas anteriormente tiene preferentemente una viscosidad reducida (η) de 0,1 dl/g o inferior, por ejemplo, más preferentemente de 0,09 dl/g o inferior, y aún más preferentemente de 0,08 dl/g o inferior, por ejemplo. "Viscosidad reducida" como se usa en el presente documento, a menos que se especifique lo contrario, se refiere al valor obtenido midiendo una solución de ácido sulfúrico concentrado con una concentración de 0,1 g/dl (el peso del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B)/el volumen del 98 % en peso de ácido sulfúrico concentrado) a 25 °C usando un viscosímetro Ostwald inmediatamente después de la finalización de la disolución con el fin de minimizar la influencia de la sulfonación. La viscosidad reducida se calculó mediante la siguiente ecuación.

$$\eta = \{(t/t_0)-1\}/C$$

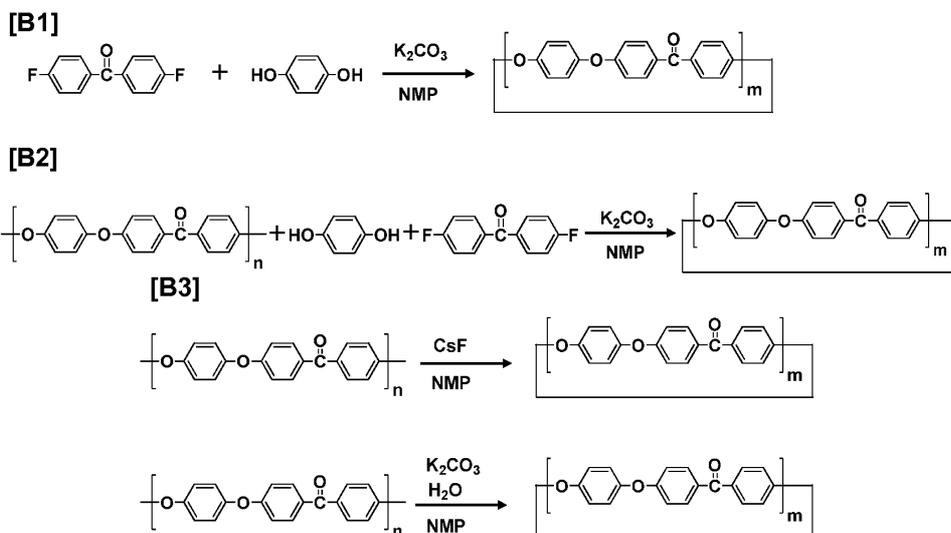
(en la que t representa el tiempo de tránsito de una solución de muestra en segundos; t_0 representa el tiempo de tránsito de un disolvente (98 % en peso de ácido sulfúrico concentrado) en segundos y C representa la concentración de una solución).

Los ejemplos de métodos para obtener el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) usado en la presente invención incluyen los métodos [B1] a [B3] a continuación.

- [B1] El método de producción en el que una mezcla que contiene al menos un compuesto de cetona aromática dihalogenada, compuesto dihidroxiaromático, base y disolvente polar orgánico se calienta y se deja reaccionar;
- [B2] El método de producción en el que una mezcla que contiene al menos una poli (fenileno éter éter cetona) lineal, compuesto de cetona aromática dihalogenada, compuesto dihidroxiaromático, base y disolvente polar orgánico se calienta y se deja reaccionar; o
- [B3] Se desea encarecidamente utilizar el método de producción en el que se calienta y deja reaccionar una mezcla que contiene al menos una poli (fenileno éter éter cetona) lineal, compuesto básico y disolvente polar orgánico.

Las fórmulas de reacción representativas de los métodos [B1] a [B3] anteriormente mencionados para producir un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se muestran a continuación.

[Fórmula química 2]



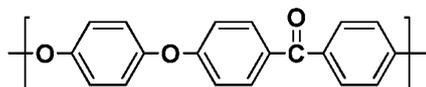
45

<Catalizador de polimerización (D)>

En la presente invención, el catalizador de polimerización (D) no está particularmente restringido siempre que sea un compuesto que tenga un efecto de aceleración de la polimerización térmica de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'). Se pueden usar catalizadores conocidos tales como iniciadores de fotopolimerización, iniciadores de polimerización por radicales, iniciadores de polimerización catiónicos, iniciadores de polimerización aniónicos y catalizadores de metales de transición, y, en particular, se prefieren los iniciadores de polimerización aniónicos. Los ejemplos de iniciadores de polimerización aniónicos incluyen sales de metales alcalinos tales como sales inorgánicas de metales alcalinos y sales orgánicas de metales alcalinos. Los ejemplos de sales inorgánicas de metales alcalinos incluyen haluros de metales alcalinos tales como fluoruro de sodio, fluoruro de potasio, fluoruro de cesio y cloruro de litio. Los ejemplos de sales orgánicas de metales alcalinos incluyen alcóxidos de metales alcalinos tales como metóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de sodio, etóxido de potasio, terc-butóxido de sodio y terc-butóxido de potasio; los fenóxidos de metales alcalinos tales como el fenóxido de sodio, el fenóxido de potasio, el 4-fenoxifenóxido de sodio y el 4-fenoxifenóxido de potasio; y acetatos de metales alcalinos tales como acetato de litio, acetato de sodio y acetato de potasio. Se supone que estos iniciadores de polimerización aniónicos presentan acción catalítica atacando nucleofílicamente el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B). Por lo tanto, los compuestos que tienen una capacidad de ataque nucleofílico comparable a la de estos iniciadores de polimerización aniónicos también se pueden usar como catalizador, y ejemplos de dichos compuestos que tienen una capacidad de ataque nucleofílico incluyen polímeros que tienen un terminal aniónicamente polimerizable. Estos iniciadores de polimerización aniónicos se pueden usar solos o en combinación de dos o más de los mismos. Cuando la polimerización térmica del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se lleva a cabo en presencia de dicho catalizador o catalizadores preferidos, es probable que se obtenga una poli (fenileno éter éter cetona) (B') en un corto periodo de tiempo, y, específicamente, el tiempo de calentamiento en la polimerización térmica no es superior a 2 horas, no superior a 1 hora, y no superior a 0,5 horas, por ejemplo.

La cantidad de catalizador utilizado varía dependiendo del peso molecular de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') de interés y del tipo de catalizador, pero generalmente es del 0,001 al 20 % molar, preferentemente del 0,005 al 15 % molar, y más preferentemente del 0,01 al 10 % molar, basado en 1 mol de la unidad de repetición representada por la siguiente fórmula, que es una unidad estructural principal de la poli (fenileno éter éter cetona) (B'). Cuando el catalizador o catalizadores se añaden en una cantidad en este intervalo preferido, es probable que la polimerización térmica del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) avance en un corto periodo de tiempo.

[Fórmula química 3]



Los ejemplos del método para añadir un catalizador de polimerización (D) incluyen, pero no se limitan a, el método en el que se prepara preliminarmente una mezcla de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y un catalizador de polimerización (D), y la mezcla se combina con fibras de refuerzo.

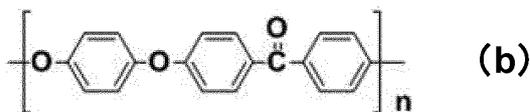
La mezcla de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y un catalizador de polimerización (D) se puede obtener mediante cualquier método, pero es preferible añadir el catalizador de polimerización (D) al oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y a continuación dispersar el catalizador de polimerización (D) uniformemente. Los ejemplos del método para dispersión uniforme incluyen dispersión mecánica y dispersión usando un disolvente. Los ejemplos específicos de la dispersión mecánica incluyen métodos que usan un triturador, agitador, mezclador, agitador o mortero. Los ejemplos específicos de la dispersión que usan un disolvente incluyen un método que comprende disolver o dispersar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en un disolvente apropiado; añadir el catalizador de polimerización (D) a la misma; y a continuación eliminar el disolvente. Cuando el catalizador de polimerización (D) es sólido en la dispersión del catalizador de polimerización (D), el catalizador de polimerización (D) tiene preferentemente un tamaño de partícula promedio de 1 mm o más pequeño para permitir una dispersión más uniforme.

<Poli (fenileno éter éter cetona) (B')>

La poli (fenileno éter éter cetona) (B') en la presente invención se obtiene por conversión de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) mediante polimerización térmica en presencia de un catalizador de polimerización (D). La poli (fenileno éter éter cetona) (B') como se describe en la presente memoria es un compuesto lineal que tiene p-fenileno-cetona y p-fenileno-éter en una unidad estructural de repetición, representada por la Fórmula (b) a continuación.

60

[Fórmula química 4]



5 La viscosidad reducida (η) de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') en la presente invención no es crítica, pero está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 2,5 dl/g, más preferentemente de 0,2 a 2,0 dl/g, y aún más preferentemente de 0,3 a 1,8 dl/g, por ejemplo. Cuando se controla la viscosidad para que esté en dicho intervalo preferido, se puede obtener un material de moldeo que tiene excelente moldeabilidad y proporciona un artículo moldeado con excelentes propiedades dinámicas.

10 El punto de fusión de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') en la presente invención no puede determinarse únicamente porque varíe dependiendo de la composición y el peso molecular del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), la fracción en peso de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica contenida en el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), y las condiciones de calentamiento, pero está preferentemente en el intervalo de 270 a 450 °C, más preferentemente de 280 a 400 °C, y aún más preferentemente de 300 a 350 °C, por ejemplo. Cuando el punto de fusión se controla para que esté en dicho intervalo de temperatura preferido, se puede obtener un material de moldeo que tiene excelente capacidad de moldeo y resistencia al calor.

20 Cuando el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se convierte en una poli (fenileno éter éter cetona) (B') mediante polimerización térmica, la temperatura de calentamiento preferentemente no es inferior al punto de fusión del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), y dichas condiciones de temperatura se pueden usar sin ninguna restricción. Cuando la temperatura de calentamiento es inferior al punto de fusión del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), es probable que requiera un tiempo prolongado obtener una poli (fenileno éter éter cetona) (B') por polimerización térmica o que la polimerización térmica no continúe, de modo que no se puede obtener una poli (fenileno éter éter cetona) (B'). El límite inferior de la temperatura de calentamiento es, por ejemplo, 25 no inferior a 160 °C, preferentemente no inferior a 200 °C, más preferentemente no inferior a 230 °C, y todavía más preferentemente no inferior a 270 °C. En este intervalo de temperaturas, es probable que el poli oligómero de (fenileno éter éter cetona) (B) se fundirá y puede obtenerse una (fenileno éter éter cetona) (B') en un corto período de tiempo.

30 Cuando la temperatura en la polimerización térmica es demasiado alta, es probable que se produzcan reacciones secundarias indeseables representadas por una reacción de reticulación y una reacción de descomposición, por ejemplo, entre los oligómeros de poli (fenileno éter éter cetona) (B), entre las poli (fenileno éter éter cetonas) (B') formadas por calentamiento, y entre la poli (fenileno éter éter cetona) (B') y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), y la poli (fenileno éter éter cetona) (B') resultante puede tener propiedades degradadas. Por lo tanto, es deseable evitar las temperaturas a las que se producen significativamente dichas reacciones secundarias indeseables. El límite superior de la temperatura de calentamiento es, por ejemplo, no superior a 450 °C, preferentemente no superior a 400 °C, más preferentemente no superior a 350 °C, y todavía más preferentemente no superior a 300 °C. Cuando la temperatura de calentamiento no es superior a este intervalo de temperatura, es probable que se puedan evitar los efectos adversos de las reacciones secundarias indeseables sobre las propiedades de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') resultante. En casos donde se usa un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) conocido, debido a su alto punto de fusión, cuando la temperatura de calentamiento se encuentra en el intervalo de temperatura preferido descrito anteriormente, es probable que requiera mucho tiempo para la polimerización térmica o que la polimerización térmica no continúe, de modo que no se puede obtener una poli (fenileno éter éter cetona) (B'); mientras que en el caso del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la presente invención se caracteriza porque tiene un punto de fusión no superior a 270 °C, la polimerización térmica prosigue eficazmente en el intervalo de temperatura preferido descrito anteriormente, y puede obtenerse una poli (fenileno éter éter cetona) (B').

50 El oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la presente invención también puede polimerizarse térmicamente a una temperatura no superior al punto de fusión de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') resultante. La poli (fenileno éter éter cetona) (B') obtenida en dichas condiciones de polimerización, en comparación con poli (fenileno éter éter cetonas) conocidas, tiende a tener una entalpía de alto punto de fusión, lo que da como resultado un aumento de la cristalinidad. Esto probablemente es debido a un fenómeno en el que la polimerización térmica del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y la cristalización de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') obtenida por la polimerización proceden simultáneamente, es decir, se produce la denominada polimerización por cristalización. El límite inferior de la entalpía de fusión de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') obtenida por polimerización por cristalización es, por ejemplo, no inferior a 40 J/g, preferentemente no inferior a 45 J/g, y más preferentemente no inferior a 50 J/g. La entalpía de fusión de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') puede medirse de tal manera que parte de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') se extraiga físicamente del material de moldeo de la presente invención, y el área del pico endotérmico de esta muestra se observa utilizando un calorímetro de barrido diferencial.

El intervalo de temperatura de calentamiento en el que ocurre dicha polimerización de cristalización no puede definirse de forma única porque varía dependiendo de las condiciones tales como la fracción en peso y la relación de composición de poli (fenileno éter éter cetona) cíclicas en el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) usado, y el método de polimerización térmica utilizado, pero, por ejemplo, se encuentra en el intervalo de 160 a 330 °C, preferentemente de 200 a 300 °C.

El tiempo de reacción no puede definirse exclusivamente porque varía dependiendo de las condiciones tales como la fracción en peso y la relación de composición de poli (fenileno éter éter cetona) cíclicas en el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) utilizado, la temperatura de calentamiento y el método de polimerización térmica, pero preferentemente se establece de modo que no se produzcan las reacciones secundarias indeseables descritas anteriormente tales como la reacción de reticulación, por ejemplo, en el intervalo de 0,001 a 100 horas, preferentemente de 0,005 a 20 horas, y más preferentemente de 0,005 a 10 horas. Cuando el tiempo de reacción es dicho tiempo de reacción preferido, es probable que se puedan evitar los efectos adversos del progreso de las reacciones secundarias indeseables tales como la reacción de reticulación sobre las propiedades de la poli (fenileno éter éter cetona) resultante.

<Resina termoplástica (C)>

La resina termoplástica (C) utilizada en la presente invención puede ser, pero no se limita a, resinas de poliéster tales como resina de tereftalato de polietileno (PET), resina de tereftalato de polibutileno (PBT), resina de tereftalato de politrimetileno (PTT), resina de naftalato de polietileno (PENp) y poliéster de cristal líquido; resinas de poliolefina tales como resina de polietileno (PE), resina de polipropileno (PP) y resina de polibutileno; resinas de estireno; resinas de uretano; además, resina de polioximetileno (POM), resina de poliamida (PA), resina de policarbonato (PC), resina de polimetilmetacrilato (PMMA), resina de cloruro de polivinilo (PVC), resina de sulfuro de polifenileno (PPS), resina de éter de polifenileno (PPE), resina de PPE modificada, resina de poliimida (PI), resina de poliamida-imida (PAI), resina de poliéterimida (PEI), resina de polisulfona (PSU), resina de PSU modificada, resina de poliétersulfona (PES), resina de policetona (PK), resina de poliéter cetona (PEK), resina de poliéter éter cetona (PEEK), resina de poliéter cetona cetona (PEKK), resina de poliarylato (PAR), resina de poliéter nitrilo (PEN), resina de fenol, resina fenoxi, resinas de flúor tal como politetrafluoroetileno; y copolímeros, modificaciones y mezclas de resinas de dos o más de las mismas.

Entre ellas, se usan preferentemente plásticos de ingeniería o súper-plásticos de ingeniería tales como resina de poliamida, resina de poliéterimida, resina de poliamida-imida, resina de poliéter éter cetona y resina de sulfuro de polifenileno, y la resina de poliéter éter cetona se usa en particular preferentemente porque muestra una excelente compatibilidad con un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), tiene buena capacidad de dispersión de la fibra y proporciona un artículo moldeado que tiene un aspecto excelente.

Mediante el uso de dicha resina termoplástica (C), se puede resaltar mejor el efecto de mejorar las propiedades dinámicas de un artículo moldeado en la presente invención.

Desde el punto de vista de las propiedades dinámicas de un artículo moldeado obtenido moldeando un material de molde, el peso molecular de la resina termoplástica (C) usada en la presente invención es preferentemente de 10.000 o superior, más preferentemente de 20.000 o superior, y en particular preferentemente de 30.000 o superior, en términos de peso molecular promedio en peso. Un peso molecular promedio en peso mayor es ventajoso porque mejora la resistencia y la ductilidad de una resina de matriz. El límite superior del peso molecular promedio en peso no está particularmente limitado, pero desde el punto de vista de la fluidez durante el molde, es preferentemente no superior a 1.000.000, y más preferentemente no superior a 500.000, por ejemplo. El peso molecular promedio en peso puede determinarse usando GPC común (cromatografía de permeación en gel) tal como SEC (cromatografía de exclusión por tamaños).

La resina termoplástica (C) ejemplificada anteriormente puede contener agentes reforzantes de fibra, mejoradores de la resistencia al impacto tales como elastómeros o componentes de caucho, y otras cargas y aditivos, siempre que se logre el objeto de la presente invención. Sus ejemplos incluyen cargas inorgánicas, retardantes de llama, agentes que imparten conductividad, agentes de nucleación cristalinos, absorbentes de UV, antioxidantes, amortiguadores de vibraciones, agentes antimicrobianos, repelentes de insectos, desodorizantes, inhibidores de manchas, estabilizadores térmicos, agentes de liberación del molde, agentes antiestáticos, plastificantes, lubricantes, agentes colorantes, pigmentos, tintes, agentes espumantes, supresores de espuma y agentes de acoplamiento.

<Material de moldeo>

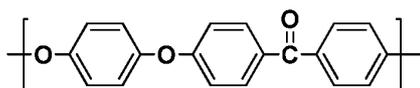
En una primera realización preferida, el material de moldeo de la presente invención comprende un haz de fibras de refuerzo (A), un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y una resina termoplástica (C).

Entre los componentes, la cantidad del haz de fibras de refuerzo (A) es del 1 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 45 % en peso, y más preferentemente del 10 al 40 % en peso, basado en el 100 % en peso del total de los

componentes (A), (B) y (C). Cuando la cantidad del haz de fibras de refuerzo (A) es inferior al 1 % en peso, el artículo moldeado resultante puede tener propiedades dinámicas pobres, y cuando es superior al 50 % en peso, la fluidez puede disminuir durante el moldeo por inyección.

- 5 La cantidad del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) es del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 1 al 18 % en peso, y más preferentemente del 5 al 15 % en peso, basado en el 100 % en peso del total de los componentes (A), (B) y (C). Cuando el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se usa en este intervalo, se puede obtener un material de moldeo que tiene una capacidad de moldeo y una manejabilidad excelentes.
- 10 La cantidad de resina termoplástica (C) es del 30 al 98,9 % en peso, preferentemente del 37 al 94 % en peso, y más preferentemente del 45 al 85 % en peso, basado en el 100 % en peso del total de los componentes (A), (B) y (C). Cuando la resina termoplástica (C) se usa en este intervalo, se puede obtener un material de moldeo que tiene una capacidad de moldeo y una manejabilidad excelentes.
- 15 En una segunda realización preferida, el material de moldeo de la presente invención comprende un haz de fibras de refuerzo (A), una poli (fenileno éter éter cetona) (B'), una resina termoplástica (C) y un catalizador de polimerización (D).
- 20 Entre los componentes, la cantidad del haz de fibras de refuerzo (A) es del 1 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 45 % en peso, y más preferentemente del 10 al 40 % en peso, basado en el 100 % en peso del total de los componentes (A), (B') y (C). Cuando la cantidad del haz de fibras de refuerzo (A) es inferior al 1 % en peso, el artículo moldeado resultante puede tener propiedades dinámicas pobres, y cuando es superior al 50 % en peso, la fluidez puede disminuir durante el moldeo por inyección.
- 25 La cantidad de poli (fenileno éter éter cetona) (B') es del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente del 1 al 18 % en peso, y más preferentemente del 5 al 15 % en peso, basado en el 100 % en peso del total de los componentes (A), (B') y (C). Cuando la poli (fenileno éter éter cetona) (B') se utiliza en este intervalo, se puede obtener un material de moldeo que tiene una capacidad de moldeo y manejabilidad excelentes.
- 30 La cantidad de resina termoplástica (C) es del 20 al 98,9 % en peso, preferentemente del 37 al 94 % en peso, y más preferentemente del 45 al 85 % en peso, basado en el 100 % en peso de los componentes totales (A), (B') y (C). Cuando la resina termoplástica (C) se usa en este intervalo, se puede obtener un material de moldeo que tiene una capacidad de moldeo y una manejabilidad excelentes.
- 35 Además, la cantidad del catalizador de polimerización (D) es del 0,001 al 20 % molar, preferentemente del 0,005 al 15 % molar, y más preferentemente del 0,01 al 10 % molar, basado en 1 mol de la unidad de repetición representada por la siguiente fórmula, que es una unidad estructural principal del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

40 [Fórmula química 5]



45 El material de moldeo de la presente invención es un material de moldeo que comprende un compuesto de un haz de fibras de refuerzo continuo (A) y un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o una poli (fenileno éter éter cetona) (B'), y una resina termoplástica (C) configurada para adherirse al material compuesto.

50 El haz de fibras de refuerzo (A) y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o poli (fenileno éter éter cetona) (B') forman juntos un material compuesto. La configuración del material compuesto es como se muestra en la FIG. 1; el espacio entre los monofilamentos del haz de fibras de refuerzo (A) se llena con el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o poli (fenileno éter éter cetona) (B'). En otras palabras, las fibras de refuerzo (A) se dispersan como islas en el mar de oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o poli (fenileno éter éter cetona) (B'). Además, el catalizador de polimerización (D), con el fin de realizar su función, se localiza preferentemente en el mar de oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o poli (fenileno éter éter cetona) (B') y/o en la interfaz entre el haz de fibras de refuerzo (A) y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o poli (fenileno éter éter cetona) (B').

55 En el material de moldeo de la presente invención, usando un compuesto de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o una poli (fenileno éter éter cetona) (B') con excelente resistencia al calor y un haz de fibras de refuerzo (A) satisfactoriamente impregnado con el mismo, incluso si el material compuesto se adhiere a una resina termoplástica (C), por ejemplo cuando el material de moldeo de la presente invención se moldea por inyección, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o poli (fenileno éter éter cetona) (B') se amasa en estado fundido en un cilindro de una máquina de moldeo por inyección que se extiende en la resina termoplástica (C), que ayuda a dispersar el haz de fibras de refuerzo (A) en la resina termoplástica (C). Además, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o poli (fenileno éter éter cetona) (B') se reemplaza fácilmente por la resina termoplástica (C), que

60

permite que el haz de fibras de refuerzo (A) se disperse más fácilmente. En vista de dicho efecto, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o poli (fenileno éter éter cetona) (B') actúa como el denominado adyuvante de impregnación/adyuvante de dispersión.

5 En la primera y segunda realizaciones preferidas del material de moldeo de la presente invención, como se muestra en la FIG. 2, el haz de fibras de refuerzo (A) está dispuesto sustancialmente paralelo a la dirección del centro del eje del material de moldeo, y la longitud del haz de fibras de refuerzo (A) es sustancialmente la misma que la longitud del material de moldeo.

10 La frase "dispuesto sustancialmente paralelo" como se usa en el presente documento se refiere a un estado en el que el eje principal del haz de fibras de refuerzo y el eje principal del material de moldeo están orientados en la misma dirección. La diferencia angular entre los ejes es preferentemente de 20° o inferior, más preferentemente de 10° o inferior, y aún más preferentemente de 5° o inferior. La frase "sustancialmente de la misma longitud" significa que, por ejemplo, en un material de moldeo granulado, un haz de fibras de refuerzo no se rompe a medio camino dentro del gránulo, o el material de moldeo está sustancialmente libre de haces de fibras de refuerzo que son significativamente más cortos que la longitud total del gránulo. La cantidad del haz de fibras de refuerzo que es más corta que la longitud total del gránulo no está particularmente definida, pero cuando el contenido de la fibra de refuerzo que tiene una longitud que es el 50 % o inferior de la longitud total del gránulo no es superior al 30 % en peso, el material de moldeo se evalúa para que esté sustancialmente libre de haces de fibras de refuerzo que son significativamente más cortos que la longitud total del gránulo. Además, el contenido de la fibra de refuerzo que tiene una longitud que es el 50 % o inferior de la longitud total del gránulo es preferentemente no superior al 20 % en peso. La "longitud total del gránulo" se refiere a la longitud en la dirección de orientación de la fibra de refuerzo en el gránulo. Cuando el haz de fibras de refuerzo (A) tiene una longitud equivalente a la del material de moldeo, la longitud de la fibra de refuerzo en el artículo moldeado puede ser larga y, en consecuencia, se pueden proporcionar excelentes propiedades dinámicas.

Las Figs. 3 a 6 muestran esquemáticamente ejemplos de configuraciones de secciones transversales del material de moldeo de la presente invención en la dirección del centro del árbol, y las Figs. 7 a 10 muestran esquemáticamente ejemplos de configuraciones de secciones transversales del material de moldeo de la presente invención en la dirección ortogonal.

La configuración de la sección transversal del material de moldeo no está limitada a las mostradas en las figuras, siempre que una resina termoplástica (C) esté configurada para adherirse a un compuesto de un haz de fibras de refuerzo (A) y un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o una poli (fenileno éter éter cetona) (B'). Preferentemente, como se muestra en las Figs. 3 a 5 que muestran secciones transversales en la dirección del centro del eje, se prefieren las configuraciones en las que se intercala un compuesto que sirve como núcleo entre las resinas termoplásticas (C) en capas.

Además, como se muestra en las Figs. 7 a 9 que muestran secciones transversales en la dirección ortogonal, se prefieren las configuraciones en las que se forma dicha estructura de núcleo-envoltura de forma que un compuesto que sirve como núcleo esté rodeado por una resina termoplástica (C). En el caso de una configuración en la que una resina termoplástica (C) cubra una pluralidad de materiales compuestos como se muestra en la FIG. 11, el número de compuestos es preferentemente de aproximadamente 2 a 6.

45 Como alternativa, en las proximidades de un límite adherido entre un material compuesto y una resina termoplástica (C), la resina termoplástica (C) puede penetrar parcialmente en parte del material compuesto para ser compatible con el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o poli (fenileno éter éter cetona) (B') en el compuesto o para impregnar en fibras de refuerzo.

50 En la dirección del centro del eje del material de moldeo, solo se requiere que la forma de la sección transversal se mantenga sustancialmente igual y continua. Dependiendo del método de moldeo, dicho material de moldeo continuo se puede cortar a una cierta longitud.

El material de moldeo de la presente invención puede conformarse en un artículo moldeado final mezclando un compuesto de un haz de fibras de refuerzo (A) y un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o una poli (fenileno éter éter cetona) (B') Con una resina termoplástica (C) usando un método, por ejemplo, moldeo por inyección o moldeo por prensado. En vista de la manejabilidad del material de moldeo, es importante que hasta el moldeo, el material compuesto y la resina termoplástica (C) no se separen y se mantenga la configuración mencionada anteriormente. El oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) tiene un bajo peso molecular, y por lo tanto, en la mayoría de los casos, generalmente es un sólido que es relativamente frágil y se rompe fácilmente a temperatura normal. En consecuencia, la resina termoplástica (C) está configurada preferentemente para proteger el material compuesto de modo que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) no se rompa y se disperse, por ejemplo, por transporte del material antes del moldeo, impacto de la manipulación y abrasión. Además, el compuesto y la resina termoplástica (C) tienen una configuración diferente (tamaño, relación de aspecto), gravedad específica y peso y, por lo tanto, pueden separarse durante el transporte del material antes del moldeo, manipulación o transferencia del material en un proceso de moldeo, que puede causar variación en las propiedades dinámicas de

los artículos moldeados, o disminuir la fluidez para causar obstrucción o bloqueo del molde en el proceso de moldeo.

Por lo tanto, se prefiere que, como se muestra en las Figs. 7 a 9, la resina termoplástica (C) se configure para rodear el compuesto de un haz de fibras de refuerzo (A), que es fibras de refuerzo, y un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o una poli (fenileno éter éter cetona) (B'). En otras palabras, se prefiere que el compuesto de un haz de fibras de refuerzo (A), que es fibras de refuerzo, y un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o una poli (fenileno éter éter cetona) (B') forme una estructura central, y la resina termoplástica (C) rodee al compuesto para formar una estructura de núcleo-envoltura.

En dicha configuración, una resina termoplástica de alto peso molecular (C) envuelve al oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) que se rompe fácilmente, o la resina termoplástica (C) se dispone sobre una superficie que se abrasa fácilmente; por lo tanto, es probable que el material de moldeo mantenga su forma, y el compuesto y la resina termoplástica (C) se puedan combinar firmemente. Con respecto a qué configuración es ventajosa, es decir, la configuración en la que la resina termoplástica (C) está configurada para rodear al compuesto de un haz de fibras de refuerzo (A) y un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o una poli (fenileno éter éter cetona) (B') o la configuración en la que el compuesto y la resina termoplástica (C) están dispuestos en capas, la configuración en la que la resina termoplástica (C) está configurada para rodear el compuesto es más preferida en términos de facilidad de producción y manejabilidad de los materiales.

Como se ha mencionado anteriormente, se desea que el haz de fibras de refuerzo (A) esté completamente impregnado con el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o poli (fenileno éter éter cetona) (B'). Sin embargo, eso en la práctica es difícil, y hay presentes algunos huecos en el compuesto del haz de fibras de refuerzo (A) y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o poli (fenileno éter éter cetona) (B'). El número de huecos aumenta particularmente cuando el contenido del haz de fibras de refuerzo (A) es grande, pero el efecto de impregnación/promoción de la dispersión de fibras según la presente invención se muestra incluso cuando hay presentes algunos huecos. Sin embargo, el efecto de impregnación/promoción de la dispersión de las fibras disminuye significativamente cuando la fracción de huecos es superior al 40 %. Por lo tanto, la fracción de huecos está preferentemente en el intervalo del 0 al 40 %, y más preferentemente en el intervalo del 20 % o inferior. La fracción de huecos se determina midiendo una pieza de material compuesto de acuerdo con el método de prueba ASTM D2734 (1997).

El material de moldeo de la presente invención se corta preferentemente a una longitud en el intervalo de 1 a 50 mm cuando se usa. Ajustando la longitud dentro de dicho intervalo, la fluidez y la manejabilidad durante el moldeo pueden mejorarse suficientemente. Ejemplos de formas particularmente preferidas del material de moldeo cortado a dicha longitud apropiada incluyen un gránulo de fibra larga para moldeo por inyección.

El material de moldeo de la presente invención también se puede usar en una forma continua o larga dependiendo del método de moldeo. Por ejemplo, el material de moldeo en forma de preimpregnación de hilo termoplástico puede devanarse alrededor de un mandril con calentamiento para obtener un artículo moldeado por rodillo. Los ejemplos de dichos artículos moldeados incluyen un tanque de gas natural licuado. Además, se pueden alinear unidireccionalmente una pluralidad de materiales de moldeo de la presente invención y fundir por calor para producir un preimpregnado termoplástico unidireccional. Dicho preimpregnado es aplicable en campos que requieren alta resistencia, módulo elástico y resistencia al impacto, por ejemplo, a partes de una aeronave.

<Método para producir material de moldeo>

En la segunda realización preferida, el material de moldeo de la presente invención comprende un haz de fibras de refuerzo (A), una poli (fenileno éter éter cetona) (B'), una resina termoplástica (C) y un catalizador de polimerización (D), y el material de moldeo se produce preferentemente a través de las etapas [i] a [iii] a continuación porque las configuraciones mencionadas anteriormente se pueden formar fácilmente.

Etapa [i]: producción de una mezcla de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y un catalizador de polimerización (D).

Etapa [ii]: formación de un compuesto de la mezcla y un haz de fibras de refuerzo continuo (A) impregnado con el mismo.

Etapa [iii]: adherencia del compuesto a una resina termoplástica (C).

<Etapa [i]>

En la etapa [i], un aparato para producir una mezcla puede ser cualquier aparato que esté equipado con un mecanismo para mezclar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y el catalizador de polimerización (D) cargado, pero el aparato preferentemente está equipado con una fuente de calentamiento para fundir por calor el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) para mezclar uniformemente el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y el catalizador de polimerización (D). Además, para proseguir rápidamente a la etapa [ii] después de producir una mezcla fundida, el aparato preferentemente está equipado con un mecanismo de suministro. Algunos ejemplos de sistemas de accionamiento para el suministro incluyen un sistema de alimentación por gravedad, un

sistema de alimentación a presión, un sistema de tornillo y un sistema de bomba.

En la etapa [i], cuando se produce una mezcla fundida, es preferible fijar la temperatura y el tiempo de modo que la polimerización térmica del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se produzca en la menor cantidad posible.

5 La temperatura para producir una mezcla fundida es de 160 a 340 °C, preferentemente de 180 a 320 °C, más preferentemente de 200 a 300 °C, y en particular preferentemente de 230 a 270 °C. Cuando se produce una mezcla fundida en este intervalo de temperatura preferido, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) puede fundirse en un corto periodo de tiempo y, al mismo tiempo, es poco probable que se produzca un aumento de la viscosidad debido a la formación de poli (fenileno éter éter cetona) (B') puesto que se puede reducir la polimerización térmica del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

En la etapa [i], el tiempo para producir una mezcla fundida no es crítico, pero para evitar el espesamiento debido al progreso de la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), es preferible proseguir a la etapa [ii] lo más rápidamente posible después de calentar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y el catalizador de polimerización (D). El tiempo se encuentra en el intervalo de 0,01 a 300 minutos, preferentemente de 0,1 a 60 minutos, más preferentemente de 0,3 a 30 minutos, y aún más preferentemente de 0,5 a 10 minutos. Cuando el tiempo de calentamiento se encuentra en este intervalo preferido, la dispersión del catalizador de polimerización (D) en el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) es suficiente, y al mismo tiempo, se puede reducir la polimerización térmica del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

El calentamiento se realiza preferentemente en una atmósfera no oxidante o bajo condiciones de presión reducida. En el presente documento, "atmósfera no oxidante" se refiere a una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno, helio y argón. "Bajo condiciones de presión reducida" significa que la presión en el sistema es inferior a la presión atmosférica, y, por ejemplo, el intervalo de 0,1 kPa a 50 kPa es un intervalo preferido. Dichas condiciones tienden a inhibir la aparición de reacciones secundarias indeseables tales como la reacción de reticulación y la reacción de descomposición, por ejemplo, entre los oligómeros de poli (fenileno éter éter cetona) (B), entre las poli (fenileno éter éter cetona) (B') formadas por calentamiento, y entre la poli (fenileno éter éter cetona) (B') y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

30 <Etapa [ii]>

En la etapa [ii], se puede usar cualquier aparato que esté equipado con un mecanismo para impregnar la mezcla obtenida en la etapa [i] en un haz de fibras de refuerzo continuo (A), y sus ejemplos incluyen un aparato para introducir una mezcla fundida a una matriz de molde tal como una matriz en T o una matriz de ranura mientras pasa un haz de fibras de refuerzo a través de la matriz de molde, un aparato para introducir una mezcla fundida a un baño fundido con una bomba de engranajes y pasando un haz de fibras de refuerzo (A) con estiramiento del baño fundido, un aparato para introducir una mezcla fundida a un recubrimiento por beso con una bomba de émbolo para aplicar a un haz de fibras de refuerzo (A), y el método de introducir una mezcla fundida sobre un rodillo giratorio caliente y pasar un haz de fibras de refuerzo (A) sobre la superficie del rodillo. Estos aparatos se pueden usar en combinación para mejorar las propiedades de impregnación, y el material compuesto obtenido se puede pasar a través del mismo aparato más de una vez en bucles.

En la etapa [ii], la temperatura durante la impregnación de un producto amasado en estado fundido es de 160 a 450 °C, preferentemente de 200 a 400 °C, más preferentemente de 230 a 350 °C, y en particular preferentemente de 270 a 300 °C. Cuando la temperatura durante la impregnación de un producto amasado en estado fundido se encuentra en este intervalo preferido, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) no se coagula, se espesa o solidifica fácilmente, proporcionando excelentes propiedades de impregnación, y al mismo tiempo, es poco probable que se produzcan reacciones secundarias indeseables tales como reacción de reticulación y reacción de descomposición, por ejemplo, entre los oligómeros de poli (fenileno éter éter cetona) (B), entre las poli (fenileno éter éter cetona) (B') formadas por calentamiento, y entre el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y la poli (fenileno éter éter cetona) (B').

En la etapa [ii], el tiempo para la impregnación de un producto amasado en estado fundido no es crítico, pero es preferible asegurar el tiempo suficiente para que el producto amasado en estado fundido se impregne suficientemente en un haz de fibras de refuerzo (A). El tiempo se encuentra en el intervalo de 0,001 a 1000 minutos, preferentemente de 0,01 a 300 minutos, más preferentemente de 0,1 a 60 minutos, aún más preferentemente de 0,3 a 30 minutos, y en particular preferentemente de 0,5 a 10 minutos. Cuando el tiempo de impregnación se encuentra en este intervalo preferido, la impregnación de un producto amasado en estado fundido en un haz de fibras de refuerzo (A) es suficiente, y al mismo tiempo, el material de moldeo puede producirse de manera eficiente.

60 <Etapa [iii]>

En la etapa [iii], se puede usar cualquier aparato que esté equipado con un mecanismo para adherir una resina termoplástica (C) al compuesto obtenido en la etapa [ii], y sus ejemplos incluyen un aparato para introducir una resina termoplástica fundida (C) a una matriz de molde tal como una matriz en T o una matriz de ranura mientras el material compuesto pasa a través de la matriz de molde, un aparato para introducir una resina termoplástica fundida

(C) a un baño fundido con una bomba de engranajes y pasar el compuesto a través del baño fundido, un aparato para introducir una resina termoplástica fundida (C) a un recubrimiento por beso con una bomba de émbolo para aplicar al material compuesto, y el método de introducir una resina termoplástica fundida (C) sobre un rodillo giratorio caliente y pasar el material compuesto sobre la superficie del rodillo.

5 En la etapa [iii], la temperatura para adherir el material compuesto a una resina termoplástica (C) no puede generalizarse porque varía dependiendo de las propiedades de la resina termoplástica (C) utilizada, como la estructura molecular, el peso molecular y la composición, pero el límite inferior es, por ejemplo, el punto de fusión de la resina termoplástica (C) utilizada. El límite superior es, por ejemplo, el punto de fusión descrito anteriormente, además, 80 °C, preferentemente 50 °C, más preferentemente 30 °C, y aún más preferentemente 20 °C. En dicho intervalo de temperatura, la resina termoplástica (C) se puede adherir fácilmente al material compuesto, y se pueden evitar los fenómenos que son indeseables para la producción, tales como la descomposición térmica de la resina termoplástica (C).

15 En la etapa [iii], el tiempo durante el cual el material compuesto pasa a través de un aparato para adherir el material compuesto a una resina termoplástica no es crítico, pero es, por ejemplo, de 0,0001 a 120 minutos, preferentemente de 0,001 a 60 minutos, y más preferentemente de 0,01 a 10 minutos. Cuando el tiempo durante el cual el material compuesto pasa a través del aparato de adhesión se encuentra en este intervalo preferido, el material compuesto se adhiere fácilmente a una resina termoplástica, y al mismo tiempo, puede producirse de manera eficiente el material de moldeo.

20 En el proceso de producción del material de moldeo de la presente invención, la conversión de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B') puede llevarse a cabo en cualquiera de las etapas [i] a [iii], pero para llevar a cabo eficientemente la impregnación del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en un haz de fibras de refuerzo (A), es preferible polimerizar selectivamente el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) simultáneamente con y después de la etapa [ii]. Además, para satisfacer dichos requisitos, se prefieren las condiciones descritas anteriormente tales como el aparato, la temperatura y el tiempo en las etapas [i] a [iii].

30 Además, también es significativo realizar adicionalmente un tratamiento térmico de 160 a 450 °C, preferentemente de 200 a 400 °C, más preferentemente de 230 a 350 °C, y de manera en particular preferentemente de 270 a 300 °C después de las etapas [i] a [iii] para polimerizar térmicamente el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) que queda en el material de moldeo. Cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura inferior a 160 °C, la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) no avanza bien y puede requerirse un tiempo prolongado. Cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura superior a 450 °C, la resina termoplástica (C) puede fundirse en un corto periodo de tiempo, lo que da como resultado la pérdida de configuración del material de moldeo.

<Método para producir artículos moldeados>

40 En la primera realización preferida, el material de moldeo de la presente invención comprende un haz de fibras de refuerzo (A), un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y una resina termoplástica (C). Dado que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) tiene un punto de fusión bajo, tiene una procesabilidad excelente en la impregnación en el haz de fibras de refuerzo (A), y un compuesto del haz de fibras de refuerzo (A) y puede producirse fácilmente el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), que es eficaz para mejorar la productividad del material de moldeo. Además, dado que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) también tiene una fluidez excelente, cuando el material de moldeo de la presente invención se moldea por inyección, por ejemplo, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) que tiene una fluidez excelente de amasado en estado fundido en un cilindro de una máquina de moldeo por inyección se extiende en la resina termoplástica (C), que ayuda a dispersar el haz de fibras de refuerzo (A) en la resina termoplástica (C). Además, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se reemplaza fácilmente por la resina termoplástica (C), lo que permite que el haz de fibras de refuerzo (A) se disperse más fácilmente. En vista de dicho efecto, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) actúa como el denominado adyuvante de dispersión/adyuvante de impregnación.

55 Además, en la presente invención, el catalizador de polimerización (D) sirve como el denominado catalizador de polimerización que promueve la conversión térmica del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'). En la producción de un artículo moldeado moldeando el material de moldeo de la presente invención que comprende un haz de fibras de refuerzo (A), un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), una resina termoplástica (C) y un catalizador de polimerización (D), el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se puede polimerizar térmicamente en presencia del catalizador de polimerización (D) para convertirlo en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'). Debido a dicho efecto del catalizador de polimerización (D), por ejemplo, cuando el material de moldeo de la presente invención que comprende el catalizador de polimerización (D) se moldea por inyección, la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B') prosigue en un cilindro y un molde en un proceso de moldeo por inyección, y se puede obtener un artículo moldeado que tiene excelentes propiedades dinámicas.

65

5 El material de moldeo de la presente invención se puede conformar en una forma predeterminada por fusión por calor. La temperatura para fundir el material de moldeo varía dependiendo de las materias primas seleccionadas, pero está preferentemente en el intervalo de 160 °C a 450 °C, más preferentemente de 230 °C a 430 °C, y aún más preferentemente de 270 °C a 400 °C, por ejemplo. Cuando la temperatura es inferior a 160 °C, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o poli (fenileno éter éter cetona) (B') y/o la resina termoplástica (C) pueden no fundirse, causando problemas de moldeabilidad. Cuando la temperatura es superior a 450 °C, la resina termoplástica (C) puede sufrir descomposición térmica, lo que da lugar a la reducción de las propiedades físicas de un artículo moldeado o a la formación de huecos.

10 El material de moldeo de la presente invención se puede precalentar antes del moldeo. La temperatura para precalentar el material de moldeo varía dependiendo de las materias primas seleccionadas, pero es, por ejemplo, de 160 °C a 450 °C, más preferentemente de 230 °C a 400 °C, y aún más preferentemente de 270 °C a 400 °C. Cuando el precalentamiento se realiza en dicho intervalo de temperatura, prosigue la polimerización térmica del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'), que puede ser efectiva para mejorar las propiedades dinámicas de un artículo moldeado. Desde el punto de vista de la productividad, el material de moldeo sometido a dicho proceso de precalentamiento puede cargarse directamente en una máquina de moldeo.

20 El material de moldeo de la presente invención puede someterse a un pretratamiento además del proceso de precalentamiento siempre que se logre el objeto de la presente invención. Los ejemplos de pretratamientos incluyen secado, desengrasado, desgasificación, corte, conformación, laminación, disposición y adhesión.

25 El material de moldeo de la presente invención puede procesarse en un artículo moldeado con una forma final mediante diversos métodos de moldeo. Los ejemplos del método de moldeo incluyen moldeo por prensado, moldeo por estampación, moldeo por transferencia, moldeo por inyección y combinaciones de los mismos.

30 El material de moldeo de la presente invención se puede conformar de varias formas: por ejemplo, artículos moldeados de forma compleja, tales como nervaduras, resaltes y engranajes; y artículos moldeados con un gran ancho, tales como una placa plana, placa cuadrada y placa redonda. En el caso de artículos moldeados de forma compleja, preferentemente se usa moldeo por inyección y moldeo por transferencia, y el moldeo por inyección se usa más preferentemente en términos de productividad. En el caso de artículos moldeados con un gran ancho, preferentemente se usa moldeo por prensado y moldeo por estampación.

35 Cuando el material de moldeo de la presente invención se usa para el moldeo por inyección, es preferible usar el material de moldeo en forma de gránulos. En el moldeo por inyección, se aplican temperatura, presión y amasado cuando el material de moldeo granulado está plastificado; por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o poli (fenileno éter éter cetona) (B') ejerce un efecto significativo como adyuvante de impregnación/dispersión. En este caso, se puede usar una máquina de moldeo por inyección de tornillo en línea convencional. Incluso si el efecto de amasado de un tornillo es pequeño porque, por ejemplo, se utiliza un tornillo que tiene una forma que proporciona una baja relación de compresión o cuando la contrapresión durante la plastificación del material es baja, las fibras de refuerzo se dispersan satisfactoriamente en una matriz de resina, y se puede obtener un artículo moldeado en el que las fibras están impregnadas satisfactoriamente con resina.

45 Además, un artículo moldeado obtenido moldeando el material de moldeo de la presente invención puede tratarse térmicamente. La temperatura a la que se calienta el artículo moldeado varía dependiendo de las materias primas utilizadas para el material de moldeo, pero es, por ejemplo, de 160 °C a 450 °C, más preferentemente de 230 °C a 430 °C, y todavía más preferentemente de 270 °C a 400 °C. Cuando el tratamiento térmico se realiza en dicho intervalo de temperatura, la polimerización térmica del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B') prosigue, que puede ser eficaz para mejorar las propiedades dinámicas del artículo moldeado.

50 El artículo moldeado obtenido mediante la presente invención puede someterse a un tratamiento posterior además del proceso de calentamiento siempre que se logre el objetivo de la presente invención. Los ejemplos de tratamientos posteriores incluyen recocido, pulido, corte, trituración, adhesión y pintura.

<Preimpregnados>

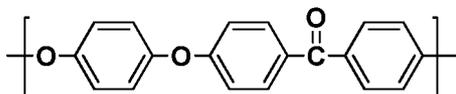
60 En una tercera realización preferida, el material de moldeo de la presente invención comprende un sustrato de fibra de refuerzo (A'), un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y un catalizador de polimerización (D). La forma del material de moldeo de la presente invención no es crítica, pero desde el punto de vista de la productividad y la manejabilidad, por ejemplo, se prefiere la forma de un preimpregnado obtenido impregnando un sustrato que comprende el sustrato de fibra de refuerzo (A') con el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y el catalizador de polimerización (D).

65

El contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') es del 30 % en peso o superior, más preferentemente del 50 % en peso o superior, aún más preferentemente del 60 % en peso o superior, y en particular preferentemente del 70 % en peso o superior, basado en el 100 % en peso del total del sustrato de fibra de refuerzo (A') y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B). Cuando el contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') es inferior al 30 % en peso, el artículo moldeado resultante puede tener propiedades dinámicas pobres. El límite superior del contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') no está limitado, pero preferentemente no es superior al 90 % en peso, más preferentemente no superior al 80 % en peso, y aún más preferentemente no superior al 70 % en peso. Cuando el contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') es superior al 90 % en peso, puede ser difícil impregnar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en el sustrato de fibra de refuerzo (A'). El contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') en el material de moldeo de la presente invención se puede ajustar controlando el suministro del sustrato de fibra de refuerzo (A') y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

Además, el contenido del catalizador de polimerización (D) es del 0,001 al 20 % molar, preferentemente del 0,005 al 15 % molar, y más preferentemente del 0,01 al 10 % molar, basado en 1 mol de la unidad de repetición representada por la siguiente fórmula, que es una unidad estructural principal del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

[Fórmula química 6]



Además, para el material de moldeo de la presente invención, se pueden producir materiales de moldeo que tienen diferentes velocidades de impregnación del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) dependiendo de la aplicación y el fin. Sus ejemplos incluyen un preimpregnado con propiedades de impregnación más altas, un semimpregnado y una tela con bajas propiedades de impregnación. En general, un material de moldeo con mayores propiedades de impregnación tiende a proporcionar un artículo moldeado que tiene excelentes propiedades dinámicas por moldeo en un periodo de tiempo más corto. Por el contrario, un material de moldeo con propiedades de impregnación relativamente bajas tiende a ser excelente en cuanto a la propiedad de drapeado y de conformación en, por ejemplo, una forma curvada.

Por lo tanto, en el material de moldeo de la presente invención, un primer aspecto preferido de la tasa de impregnación del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) es un material de moldeo que tiene una tasa de impregnación del 80 % al 100 %. Esto es ventajoso en términos de producción de un artículo moldeado de forma plana simple con alta productividad.

Además, en el material de moldeo de la presente invención, un segundo aspecto preferido de la tasa de impregnación del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) es un material de moldeo que tiene una tasa de impregnación del 20 % a menos del 80 %. Este es un material de moldeo que tiene una propiedad de drapeado excelente, y el material de moldeo puede conformarse previamente en un molde, lo que es ventajoso en términos de producción de un artículo moldeado de forma relativamente compleja, tal como una forma curvada con alta productividad.

La "tasa de impregnación del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B)" como se usa en este documento se expresa como porcentaje (%) obtenido observando una sección transversal del material de moldeo usando un microscopio óptico y dividiendo el área de impregnación del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) por el total del área de impregnación y el área de huecos.

Los ejemplos de medios para controlar la tasa de impregnación incluyen la temperatura y presión para combinar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) con el sustrato de fibra de refuerzo (A'). En general, cuanto mayor es la temperatura y la presión, mayor es el efecto de aumentar la tasa de impregnación. Cuando menor es la viscosidad de fusión del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), más se pueden potenciar las propiedades de impregnación.

Al oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la tercera realización preferida del material de moldeo de la presente invención, se le pueden añadir polímeros u oligómeros de diversas resinas termoplásticas, diversas resinas termoendurecibles, mejoradores de la resistencia al impacto tales como elastómeros o componentes de caucho, cargas inorgánicas, retardantes de llama, agentes que imparten conductividad, agentes de nucleación cristalinos, absorbentes de UV, antioxidantes, amortiguadores de vibraciones, agentes antimicrobianos, repelentes de insectos, desodorizantes, inhibidores de manchas, estabilizadores térmicos, agentes de liberación del molde, agentes antiestáticos, plastificantes, lubricantes, agentes colorantes, pigmentos, colorantes, agentes espumantes, supresores de espuma, agentes de acoplamiento, o similares, siempre que se logre el objeto de la presente invención.

Los ejemplos específicos de resinas termoplásticas incluyen resinas de poliéster tales como resina de tereftalato de polietileno (PET), resina de tereftalato de polibutileno (PBT), resina de tereftalato de politrimetileno (PTT), resina de naftalato de polietileno (PENp) y poliéster de cristal líquido; resinas de poliolefina tales como resina de polietileno (PE), resina de polipropileno (PP) y resina de polibutileno; resinas de estireno; resinas de uretano; además, resina de polioximetileno (POM), resina de poliamida (PA), resina de policarbonato (PC), resina de polimetilmetacrilato (PMMA), resina de cloruro de polivinilo (PVC), resina de sulfuro de polifenileno (PPS), resina de éter de polifenileno (PPE), resina de PPE modificada, resina de poliimida (PI), resina de poliamida-imida (PAI), resina de poliéterimida (PEI), resina de polisulfona (PSU), resina de PSU modificada, resina de poliétersulfona (PES), resina de policetona (PK), resina de poliéter cetona (PEK), resina de poliéter éter cetona (PEEK), resina de poliéter cetona cetona (PEKK), resina de poliárilato (PAR), resina de poliéter nitrilo (PEN), resina de fenol, resina de fenoxi, resinas de flúor tales como politetrafluoroetileno; y copolímeros, modificaciones y mezclas de resinas de dos o más de los mismos.

Ejemplos específicos de resinas termoendurecibles incluyen resinas de poliéster insaturadas, resinas de viniléster, resinas epoxi y resinas de fenol.

Para facilitar la laminación del material de moldeo, también es preferible añadir un agente adherente. Como agente adherente, se usa adecuadamente un compuesto con una temperatura de reblandecimiento de 150 °C o inferior que tiene un grupo polar en su molécula. "Temperatura de reblandecimiento" se refiere a la temperatura de reblandecimiento Vicat definida en la norma JIS K 7206-1999. Se prefieren compuestos con una temperatura de reblandecimiento de 150 °C o inferior, ya que tienen un peso molecular relativamente pequeño y buena fluidez para mejorar la adherencia en la laminación del material de moldeo; y también se prefieren los compuestos que tienen un grupo polar en sus moléculas porque inducen una unión débil tales como puentes de hidrógeno para mejorar la adherencia en la laminación del material de moldeo. Específicamente, se usan adecuadamente copolímero de etileno-acrilato de etilo, copolímero de etileno-acrilato de vinilo, polímero de terpeno, copolímero de terpeno-fenol, elastómero de poliuretano, caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR) y similares.

<Método para producir preimpregnados>

El material de moldeo de la presente invención en la tercera realización preferida puede producirse, por ejemplo, mediante el método húmedo en el que un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y un catalizador de polimerización (D) se disuelven o dispersan en un disolvente para reducir la viscosidad e impregnar en un sustrato de fibra de refuerzo (A'), o el método de fusión en caliente en el que se calienta una mezcla de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y un catalizador de polimerización (D) para reducir la viscosidad e impregnar en un sustrato de fibra de refuerzo (A').

El método húmedo es un método para obtener un material de moldeo que comprende sumergir un sustrato de fibra de refuerzo (A') en una solución o dispersión de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y un catalizador de polimerización (D), extraerlo y evaporar el disolvente usando un horno o similar.

El método de fusión en caliente es un método para obtener un material de moldeo, por ejemplo, aplicando una mezcla fundida de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y un catalizador de polimerización (D), cuya viscosidad se reduce calentando, directamente a un sustrato de fibra de refuerzo (A') y realizando el prensado en caliente para la impregnación, o revistiendo papel de liberación o similar con una mezcla fundida de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y un catalizador de polimerización (D) para preparar una película de resina, laminando la película o películas por ambos lados o un lado de un sustrato de fibra de refuerzo (A'), y realizando el prensado en caliente para la impregnación. El método de fusión en caliente no usa disolvente; por lo tanto, la viscosidad de la resina debe reducirse en cierta medida en el proceso de impregnación en un sustrato de fibra de refuerzo (A'), pero se prefiere porque eso sustancialmente no queda disolvente en el material de moldeo.

Cuando el material de moldeo de la presente invención se produce por el método de fusión en caliente, en la etapa de producción de una mezcla fundida de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y un catalizador de polimerización (D) y la etapa de impregnación la mezcla fundida en fibras de refuerzo (A), es preferible fijar la temperatura y el tiempo de manera que la polimerización térmica del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se produzca lo mínimo posible. La temperatura en la etapa de producción de una mezcla fundida y la etapa de impregnación de la mezcla fundida es de 160 a 340 °C, preferentemente de 180 a 320 °C, más preferentemente de 200 a 300 °C, y en particular preferentemente de 230 a 270 °C. Cuando la temperatura se encuentra en este intervalo preferido, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) puede fundirse en un corto periodo de tiempo, y al mismo tiempo, es improbable que se produzca un aumento de la viscosidad debido a la formación de poli (fenileno éter éter cetona) (B').

El tiempo dedicado a la etapa para producir una mezcla fundida y la etapa de impregnar la mezcla fundida no es crítico, pero para evitar el espesamiento debido al progreso de la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), es preferible proseguir a la etapa siguiente tan rápido como sea posible después de calentar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y el catalizador de polimerización (D). El tiempo se encuentra en el intervalo de 0,01 a 300 minutos, preferentemente de 0,1 a 60 minutos, más preferentemente de 0,3 a 30 minutos, y aún más preferentemente de 0,5 a 10 minutos. Cuando el tiempo de calentamiento se encuentra en este intervalo

preferido, la dispersión del catalizador de polimerización (D) en el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) es suficiente, y al mismo tiempo, es improbable que se produzca un aumento de la viscosidad debido a la formación de poli (fenileno éter éter cetona) (B').

- 5 El calentamiento se realiza preferentemente en una atmósfera no oxidante o bajo condiciones de presión reducida. En el presente documento, "atmósfera no oxidante" se refiere a una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno, helio y argón. "Bajo condiciones de presión reducida" significa que la presión en el sistema es inferior a la presión atmosférica, y, por ejemplo, el intervalo de 0,1 kPa a 50 kPa es un intervalo preferido. Dichas condiciones tienden a inhibir la aparición de reacciones secundarias indeseables tales como la reacción de reticulación y la reacción de descomposición, por ejemplo, entre los oligómeros de poli (fenileno éter éter cetona) (B), entre las poli (fenileno éter éter cetona) (B') formadas por calentamiento, y entre la poli (fenileno éter éter cetona) (B) y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

- 15 En el material de moldeo de la presente invención, para obtener un material de moldeo que tiene una alta tasa de impregnación del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y proporciona un artículo moldeado con altas propiedades dinámicas, es preferible aplicar presión en la etapa de impregnación de una mezcla fundida. Dicha presión está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10 MPa, y más preferentemente en el intervalo de 0,2 a 5 MPa, por ejemplo.

- 20 En el material de moldeo de la presente invención, para obtener un material de moldeo que tenga una tasa de impregnación relativamente reducida del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y excelente moldeabilidad, es preferible no aplicar casi ninguna presión en la etapa de impregnación de una mezcla fundida. Dicha presión está preferentemente en el intervalo de 0 a 0,1 MPa, y más preferentemente en el intervalo de 0,01 a 0,05 MPa, por ejemplo. Como alternativa, también es preferible usar el método que comprende la aplicación de presión una vez y a continuación eliminar la presión antes de que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se enfríe y solidifique. Los ejemplos del dispositivo de presión utilizado para aplicar presión incluyen, pero no están limitados a, máquinas y rodillos de presión.

<Método para moldear el preimpregnado>

- 30 En la tercera realización preferida del material de moldeo de la presente invención, al menos una capa del material de moldeo está laminada en cualquier configuración, y a continuación el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se polimeriza mientras se aplica calor y presión para obtener un artículo moldeado que comprende una poli (fenileno éter éter cetona) (B') como resina de matriz.

- 35 Ejemplos de métodos de aplicación de calor y presión que se pueden usar incluyen el método de moldeo por prensado en el que el material de moldeo laminado en cualquier configuración se coloca en un molde o en una placa de presión, y a continuación el molde o la placa de presión se cierra y se presuriza; el método de moldeo en autoclave en el que el material de moldeo laminado en cualquier configuración se carga en un autoclave, y se presuriza y se calienta; el método de moldeo de bolsas en el que el material de moldeo laminado en cualquier configuración se envuelve con una película o similar y, con la presión interna reducida, se calienta en un horno mientras se presuriza a presión atmosférica; el método de cinta de envoltura en el que el material de moldeo laminado en cualquier configuración se envuelve con cinta bajo tensión y se calienta en un horno; y el método de moldeo por prensado interno en el que el material de moldeo laminado en cualquier configuración se coloca en un molde, y se carga con gas o líquido un núcleo que también se coloca en el molde y se presuriza. En particular, se prefieren los métodos de moldeo en los que se realiza el prensado usando un molde debido a que se puede obtener un artículo moldeado con un bajo nivel de huecos y una calidad de aspecto excelente.

- 50 El límite inferior de la temperatura de calentamiento durante el moldeo es, por ejemplo, no inferior a 160 °C, preferentemente no inferior a 200 °C, más preferentemente no inferior a 230 °C, y aún más preferentemente no inferior a 270 °C. En este intervalo de temperatura, es probable que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se funda y que se pueda obtener una poli (fenileno éter éter cetona) (B') en un corto periodo de tiempo.

- 55 El límite superior de la temperatura de calentamiento durante el moldeo es, por ejemplo, no superior a 450 °C, preferentemente no superior a 400 °C, más preferentemente no superior a 350 °C, y aún más preferentemente no superior a 300 °C. Cuando la temperatura de calentamiento no es superior a este intervalo de temperatura, es probable que se puedan evitar los efectos adversos de las reacciones secundarias indeseables sobre las propiedades de la poli (fenileno éter éter cetona) (B').

- 60 Además, el material de moldeo de la presente invención se moldea preferentemente a una temperatura no superior al punto de fusión de la poli (fenileno éter éter cetona) (B'). Este es un método de moldeo que aprovecha las ventajas de la polimerización por cristalización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la presente invención, método de moldeo que es excelente en esa polimerización térmica del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y la cristalización de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') transcurre simultáneamente durante el moldeo, por lo que el desmoldeo de un artículo moldeado puede llevarse a cabo con un proceso acortado de enfriamiento del molde, proceso que es necesario en el moldeo de una resina termoplástica ordinaria.

Los ejemplos del método en el presente documento para medir la temperatura de calentamiento durante el moldeo incluyen, en el caso de un método de moldeo en el que el moldeo se realiza usando un molde, medir la temperatura superficial del molde usando un termómetro tal como un termopar.

- 5 La presión durante el moldeo está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10 MPa, y más preferentemente en el intervalo de 0,2 a 5 MPa, por ejemplo. Cuando la presión durante el moldeo se encuentra en este intervalo preferido, no se producirán una gran cantidad de huecos en el artículo moldeado resultante, y al mismo tiempo, la disposición de las fibras de refuerzo (A) no estará demasiado desordenada.
- 10 El tiempo para realizar el prensado en caliente durante el moldeo no es crítico, pero se encuentra en el intervalo de 0,001 a 1000 minutos, preferentemente de 0,01 a 300 minutos, más preferentemente de 0,1 a 60 minutos, aún más preferentemente de 0,3 a 30 minutos y en particular preferentemente de 0,5 a 10 minutos. Cuando el tiempo de impregnación se encuentra en este intervalo preferido, se produce suficientemente la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'), y al mismo tiempo, el material de moldeo se puede producir de manera eficiente.
- 15

<Método para producir material de moldeo>

- 20 En una cuarta realización preferida, el material de moldeo de la presente invención comprende un sustrato de fibra de refuerzo (A'), una poli (fenileno éter éter cetona) (B') y un catalizador de polimerización (D). El método para producir este material de moldeo comprende al menos las siguientes etapas.

Etapa [I]: Extraer e introducir continuamente un sustrato de fibra de refuerzo (A').

- 25 Etapa [II]: Combinar el sustrato de fibra de refuerzo (A') con un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) para formar un compuesto.

Etapa [III]: Polimerizar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B').

- 30 Etapa [IV]: Enfriar y recoger el compuesto del sustrato de fibra de refuerzo (A') y la poli (fenileno éter éter cetona) (B').

Además, el método para producir un material de moldeo de la presente invención se caracteriza porque el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) utilizado en la etapa [II] tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

- 35 Desde el punto de vista de la productividad, en la etapa [II] del método para producir un material de moldeo de la presente invención, es preferible añadir un catalizador de polimerización (D) al oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) para promover la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B').

- 40 Aunque cada etapa puede realizarse fuera de línea, es preferible realizar las etapas [I] a [IV] en línea en términos de eficiencia económica y productividad.

"Realizar las etapas [I] a [IV] en línea" significa que todas las etapas [I] a [IV] se llevan a cabo sucesiva o intermitentemente en una línea de producción continua (véanse, por ejemplo, las Figs. 13 a 15)

- 45 Se dará la descripción para cada etapa.

<Etapa [I]>

- 50 La etapa [I] es una etapa de introducción de un sustrato de fibra de refuerzo (A') a una línea de producción. Para producir un material de moldeo con alta eficiencia económica y productividad, el sustrato de fibra de refuerzo (A') se introduce preferentemente de forma continua. "Continua" significa que el sustrato de fibra de refuerzo (A') que es una materia prima se introduce incesantemente sin interrupción completa. La velocidad de introducción puede ser constante, o la alimentación y la interrupción pueden repetirse intermitentemente. Además, para mejorar la capacidad de conformación del material de moldeo resultante, la etapa [I] puede comprender cortar una parte del sustrato de fibra de refuerzo (A') para proporcionar una hendidura.
- 55

- 60 La etapa [I] también está destinada a extraer el sustrato de fibra de refuerzo (A') y disponerlo en una disposición dada. Concretamente, el sustrato de fibra de refuerzo (A') a introducir puede estar en forma de un hilo, una lámina unidireccionalmente alineada o una preforma que tiene una forma preliminar. Específicamente, por ejemplo, una pluralidad de haces de fibras de refuerzo se disponen unidireccionalmente en forma de una lámina, se pasan adicionalmente a través de una barra de rodillo, y se introducen a la línea de producción; alternativamente, un sustrato de fibra de refuerzo (A') enrollado preliminarmente en forma de tela, tela no tejida o estera se monta en una cesta, se estira, se pasa a través de un rodillo y se introduce a la línea de producción. Los métodos que usan un rodillo se usan preferentemente porque se puede producir una gran cantidad de material de moldeo a la vez. Como alternativa, por ejemplo, el sustrato de fibra de refuerzo (A') se pasa a través de una pluralidad de barras de rodillo dispuestas para conformar una forma dada e introducirse a la línea de producción. Además, cuando el sustrato de
- 65

fibra de refuerzo (A') se procesa en una forma plana, puede introducirse directamente a la línea de producción en, por ejemplo, un estado retorcido y devanado. Además, proporcionar rodillos o barras de rodillo con un accionamiento permite, por ejemplo, ajustar la velocidad de avance, que es más preferido en términos de control de producción.

- 5 Además, en términos de productividad, la etapa [I] comprende preferentemente calentar el sustrato de fibra de refuerzo (A') de 50 a 500 °C, preferentemente de 80 a 400 °C, y más preferentemente de 100 a 300 °C. Calentar el sustrato de fibra de refuerzo (A') mejora la fijación de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) al sustrato de fibra de refuerzo (A') en la etapa [II]. Además, puede ablandarse un agente de encolado o similar aplicado al sustrato de fibra de refuerzo (A') para su apertura. Los ejemplos del método de calentamiento incluyen, entre otros,
- 10 calentamiento sin contacto con aire caliente o un calentador de infrarrojos y calentamiento por contacto con un calentador de tubo o mediante inducción electromagnética.

Además, la etapa [I] más preferentemente comprende una operación de apertura, por ejemplo, cuando el sustrato de fibra de refuerzo (A') es un sustrato dispuesto unidireccionalmente. "Apertura" se refiere a una operación para separar un haz de fibras de refuerzo empaquetado, que puede potenciar adicionalmente las propiedades de impregnación del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B). La apertura reduce el espesor del sustrato de fibra de refuerzo (A'), y la relación de apertura $(w_2/t_2)/(w_1/t_1)$ es preferentemente de 2,0 o superior, y más preferentemente de 2,5 o superior, en la que w_1 es la anchura (mm) y t_1 es el espesor (μm) de un haz de fibras de refuerzo antes de la apertura, y w_2 es la anchura (mm) y t_2 es el espesor (μm) del haz de fibras de refuerzo después de la apertura.

20 Ejemplos del método para abrir el sustrato de fibra de refuerzo (A') que se puede usar incluyen, pero no están limitados a, pasar el sustrato de fibra de refuerzo (A') alternativamente a través de un rodillo cóncavo y un rodillo convexo, usando un rodillo de tipo tambor, aplicando fluctuación de la tensión a una oscilación axial, fluctuando la tensión del sustrato de fibra de refuerzo (A') usando dos cuerpos de fricción que se desplazan verticalmente, y soplando aire al sustrato de fibra de refuerzo (A').

<Etapa [II]>

30 La etapa [II] es una etapa de combinación del sustrato de fibra de refuerzo (A') con un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B). El método para la combinación no está particularmente limitado, y de acuerdo con la forma del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), se prefieren los siguientes tres métodos [C1] a [C3], por ejemplo.

[C1] Un método para la combinación aplicando un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en al menos una forma seleccionada del grupo que consiste en partículas, fibras y escamas a un sustrato de fibra de refuerzo (A').

35 Cuando se realiza la combinación mediante este método, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se dispersa preferentemente en una fase gaseosa o fase líquida.

El método que usa un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) disperso en una fase gaseosa es, en otras palabras, un método en el que un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en al menos una forma seleccionada del grupo que consiste en partículas, fibras y escamas se dispersa en una fase gaseosa, y se pasa un sustrato de fibra de refuerzo (A') a través de la fase gaseosa. Sus ejemplos específicos incluyen pasar un sustrato de fibra de refuerzo (A') a través de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) dispersado, por ejemplo, en un lecho fluidizado, dispersando un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) directamente sobre un sustrato de fibra de refuerzo (A') y cargando un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) para unir electrostáticamente a un sustrato de fibra de refuerzo (A').

El método que usa un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) disperso en una fase líquida es, en otras palabras, un método en el que un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en al menos una forma seleccionada del grupo que consiste en partículas, fibras y escamas se dispersa o disuelve en una fase líquida, y se pasa un sustrato de fibra de refuerzo (A') a través de la fase líquida. "Dispersado (dispersión)" significa que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) no formará un macroagregado de 1 mm o más por reagregación y mantiene su tamaño en un intervalo preferido en cada forma mencionada a continuación. Los ejemplos de dichos métodos para dispersar o disolver un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una fase líquida incluyen, pero no se limitan a, un método que usa un aparato de agitación, un método que usa un aparato vibratorio, un método que usa un generador ultrasónico, y un método que usa un aparato de chorro. Para mantener el estado disperso o el estado disuelto, es más preferible usar estos métodos también en la fase líquida a través de la cual se pasa el sustrato de fibra de refuerzo (A').

Los ejemplos de la fase líquida utilizada en el presente documento incluyen agua y disolventes orgánicos, y el uso de agua pura o agua industrial es más preferido desde el punto de vista de la eficiencia económica y la productividad. Para ayudar a la dispersión del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), se pueden usar diversos tensioactivos tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos en combinación. La cantidad de tensioactivo utilizado no es crítica, pero está preferentemente en el intervalo del 0,01 al 5 % en peso, por ejemplo.

65 En el método para la combinación que usa una fase líquida, una forma particularmente preferida del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) es una emulsión o dispersión. En este caso, desde el punto de vista de la

dispersabilidad, el tamaño medio de partícula es preferentemente de 0,01 a 100 μm , más preferentemente de 0,05 a 50 μm , y aún más preferentemente de 0,1 a 20 μm .

5 Cuando el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) está particulado, el tamaño medio de partícula es preferentemente de 50 a 300 μm , más preferentemente de 80 a 250 μm , y aún más preferentemente de 100 a 200 μm desde el punto de vista de procesabilidad y manejabilidad de partículas. Cuando el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) es fibroso, el diámetro medio de la fibra es preferentemente de 0,5 a 50 μm , más preferentemente de 1 a 30 μm , y aún más preferentemente de 5 a 20 μm por la misma razón. La longitud promedio de la fibra no es crítica, pero está preferentemente en el intervalo de 1 a 10 mm, por ejemplo. Cuando el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) está en forma de escamas, preferentemente tiene el mismo espesor que en el caso de las partículas y una longitud de 5 a 100 veces el espesor.

15 El tamaño medio de partícula se puede medir usando, por ejemplo, un analizador de distribución del tamaño de partícula por difracción láser/tipo de dispersión. El diámetro promedio de la fibra, la longitud promedio de la fibra y el espesor y la longitud de las escamas se pueden medir usando un microscopio óptico. Cuando se mide el diámetro promedio de la fibra, la longitud promedio de la fibra y el espesor y la longitud de las escamas utilizando un microscopio óptico, se puede usar el valor promedio de las mediciones en 400 puntos seleccionados aleatoriamente observados de 20 a 100 aumentos.

20 Cuando se utiliza un disolvente orgánico como fase líquida, se puede usar cualquier disolvente siempre que no cause reacciones secundarias indeseables tales como una inhibición de la polimerización debido al calentamiento del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y la descomposición o reticulación de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') formada. Entre los ejemplos se incluyen N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetona, metiletilcetona, dietilcetona, dimetiléter, dipropiléter, tetrahidrofurano, cloroformo, cloruro de metileno, tricloroetileno, dicloruro de etileno, dicloroetano, tetracloroetano, clorobenceno, metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, etilenglicol, propilenglicol, fenol, cresol, polietilenglicol, benceno, tolueno y xilenos. Compuestos inorgánicos tales como dióxido de carbono, nitrógeno, y el agua también se puede usar como disolvente en forma de fluido supercrítico. Estos disolventes se pueden usar solos o en combinación de dos o más de ellos.

30 Los ejemplos de métodos específicos incluyen introducir una emulsión o dispersión de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en un tanque de agua y pasar un sustrato de fibra de refuerzo (A') a través del tanque de agua, pasando adicionalmente el sustrato de fibra de refuerzo (A') A través del tanque de agua con el uso de un flujo de chorro, y pulverizando una emulsión o dispersión de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) directamente sobre un sustrato de fibra de refuerzo (A').

35 Además, en el método para la combinación que usa una fase líquida, el agua o el disolvente orgánico usado se elimina más preferentemente (deshidratado) después del pase a través del sustrato de fibra de refuerzo (A') en términos de productividad. Los ejemplos del método de eliminación incluyen soplado de aire, secado con aire caliente y filtración por succión. En dicho caso, la velocidad de eliminación del agua o del disolvente orgánico del compuesto no es crítica, pero es preferentemente del 50 al 100 %, más preferentemente del 70 al 100 %, y aún más preferentemente del 90 al 100 %. Además, la fase líquida después de la eliminación del deshidratado en particular preferentemente se recupera, se hace circular y se reutiliza en términos de productividad y entorno. La velocidad de deshidratado se puede determinar fácilmente a partir de la diferencia en la masa del material compuesto antes y después de la operación de deshidratado.

45 [C2] Un método para la combinación aplicando un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en al menos una forma seleccionada del grupo que consiste en una película, una lámina y una tela no tejida a un sustrato de fibra de refuerzo (A'). "Película" como se usa en el presente documento se refiere a un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) que tiene un espesor promedio de no superior a 200 μm , y "lámina" se refiere a uno que tiene un espesor promedio de más de 200 μm . "Tela no tejida" se refiere a una en forma de una lámina o banda de fibra en la que las fibras se orientan de forma unidireccional u aleatoria, y las fibras se unen entre sí mediante entrelazado, fusión o adhesión. El espesor promedio puede determinarse de tal manera que se lamine una pluralidad de láminas o películas; las mediciones se realizan usando calibres en 10 puntos seleccionados al azar; y el espesor obtenido se divide por el número de laminación.

55 Los ejemplos de métodos específicos incluyen transferir un sustrato de fibra de refuerzo (A') a un transportador y laminar un oligómero u oligómeros de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en forma de película en una o ambas superficies del sustrato de fibra de refuerzo (A') usando un rodillo caliente, fijando un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en forma de tela no tejida mediante punzonado, y entrelazando un sustrato de fibra de refuerzo (A') con un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en forma de una tela no tejida que usa un chorro de aire.

65 Desde el punto de vista de la eficiencia económica y la productividad, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en cualquier forma de una película, una lámina, y una tela no tejida preferentemente se lamina. Cuando es difícil laminar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) solo, un método preferido es procesar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una forma relevante, y a continuación aplicarlo en papel de liberación para su laminación.

[C3] Un método para la combinación aplicando un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) fundido por calor (B) a un sustrato de fibra de refuerzo (A'). En la fusión por calor en el presente documento, se puede usar un aparato tal como un extrusor o un baño fundido, aparato que tiene preferentemente una función para transferir el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) fundido (B), tal como un tornillo, una bomba de engranajes o un émbolo.

5 Los ejemplos de métodos específicos incluyen introducir un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) a una matriz de molde tal como una matriz en T o una matriz de ranura mientras se funde usando un extrusor y pasar un sustrato de fibra de refuerzo (A') a través de la matriz del molde, introducir un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) a un baño fundido con una bomba de engranajes y pasar un sustrato de fibra de refuerzo (A') a través del baño fundido con estiramiento, introduciendo un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) fundido (B) a un aplicador de beso con una bomba de émbolo y aplicando la masa fundida del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) a un sustrato de fibra de refuerzo (A') e introduciendo un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) fundido (B) en un rodillo giratorio calentado y pasando un sustrato de fibra de refuerzo (A') sobre la superficie del rodillo.

15 En la etapa de fusión del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), es preferible fijar la temperatura de modo que la polimerización térmica del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) ocurra lo menos posible. La temperatura en la etapa de producción de una mezcla fundida y la etapa de impregnación de la mezcla fundida es de 160 a 340 °C, preferentemente de 180 a 320 °C, más preferentemente de 200 a 300 °C, y en particular preferentemente de 230 a 270 °C. Cuando la temperatura se encuentra en este intervalo preferido, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se puede fundir en un corto periodo de tiempo, y al mismo tiempo, es poco probable que ocurra el aumento de la viscosidad debido a la formación de poli (fenileno éter éter cetonas) (B').

25 Además, la etapa [II] comprende preferentemente calentar un compuesto de un sustrato de fibra de refuerzo (A') y un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) de 160 a 340 °C, preferentemente de 180 a 320 °C, más preferentemente de 200 a 300 °C, y en particular preferentemente de 230 a 270 °C. A través de este calentamiento, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se reblandece o se funde y se puede fijar más firmemente al sustrato de fibra de refuerzo (A'), que es ventajoso para aumentar la productividad. Cuando la temperatura de calentamiento se encuentra en este intervalo preferido, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se puede fundir en un corto periodo de tiempo y, al mismo tiempo, es poco probable que ocurra el aumento de la viscosidad debido a la formación de poli (fenileno éter éter cetonas) (B').

30 Además, aplicar presión simultáneamente con o inmediatamente después del calentamiento promueve la impregnación del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en el sustrato de fibra de refuerzo (A'), que es particularmente preferido. La presión en este caso es preferentemente de 0,1 a 5 MPa, más preferentemente de 0,3 a 4 MPa, y aún más preferentemente de 0,5 a 3 MPa desde el punto de vista de la productividad.

35 Ejemplos de métodos específicos incluyen pasar un material compuesto a través de una cámara calentada en la que se proporciona una pluralidad de rodillos de presión, pasar un material compuesto a través de una cámara calentada en la que se proporcionan rodillos de calandria uno encima del otro y simultáneamente realizar calentamiento y presurización usando un rodillo caliente.

40 Cuando se utiliza un catalizador de polimerización (D), el catalizador de polimerización (D) se añade preferentemente en la etapa [II] desde el punto de vista de la dispersabilidad en un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B). En este caso, se puede usar una mezcla de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y un catalizador de polimerización (D) procesado en forma de partículas, fibras, escamas, una película, una lámina, una tela no tejida, o una masa fundida calentada descrita más arriba.

45 La mezcla de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y un catalizador de polimerización (D) puede obtenerse mediante cualquier método, pero es preferible añadir el catalizador de polimerización (D) al oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y a continuación dispersar el catalizador de polimerización (D) uniformemente. Los ejemplos del método para la dispersión uniforme incluyen la dispersión mecánica. Los ejemplos específicos de la dispersión mecánica incluyen métodos que usan un triturador, agitador, mezclador, o mortero. Al dispersar el catalizador de polimerización (D), el catalizador de polimerización (D) tiene preferentemente un tamaño de partícula promedio de 1 mm o más pequeño para permitir una dispersión más uniforme.

<Etapa [III]>

50 La etapa [III] es una etapa de calentamiento del compuesto de un sustrato de fibra de refuerzo (A') y un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) obtenido en la etapa [II] para polimerizar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'). El oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se polimeriza preferentemente de manera particular térmicamente en presencia del catalizador de polimerización (D) para convertirlo en una poli (fenileno éter éter cetona) (B').

65 El límite inferior de la temperatura durante la polimerización térmica es, por ejemplo, no inferior a 160 °C, preferentemente no inferior a 200 °C, más preferentemente no inferior a 230 °C, y aún más preferentemente no

inferior a 270 °C. En este intervalo de temperatura, es probable que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se funda y que se pueda obtener una poli (fenileno éter éter cetona) (B') en un corto periodo de tiempo.

5 El límite superior de la temperatura durante la polimerización térmica es, por ejemplo, no superior a 450 °C, preferentemente no superior a 400 °C, más preferentemente no superior a 350 °C, y aún más preferentemente no superior a 300 °C. Cuando la temperatura de calentamiento no es superior a este intervalo de temperatura, es probable que se puedan evitar los efectos adversos de las reacciones secundarias indeseables sobre las propiedades de la poli (fenileno éter éter cetona) (B').

10 Además, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la presente invención también se puede polimerizar a una temperatura no superior al punto de fusión de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') obtenida por polimerización. En dicho intervalo de temperatura, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) experimenta polimerización por cristalización, lo que da como resultado un material de moldeo que comprende como resina de matriz una poli (fenileno éter éter cetona) (B') con cristalinidad superior a la habitual y, a su vez, la entalpía de fusión es más alta de
15 lo normal.

El tiempo de reacción hasta la finalización de la polimerización en la etapa [III] es preferentemente tan corto como sea posible porque la productividad y la eficiencia económica aumentan: por ejemplo, se puede acortar la longitud del proceso o aumentar la velocidad de recogida. El tiempo de reacción es preferentemente de 60 minutos o inferior,
20 y más preferentemente de 10 minutos o inferior, por ejemplo. El límite inferior del tiempo de reacción no está particularmente limitado, pero no es inferior a 0,05 minutos, por ejemplo.

En la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la etapa [III], el calentamiento se realiza preferentemente en una atmósfera no oxidante con el fin de inhibir la aparición de reacciones secundarias indeseables tales como reacción de reticulación y reacción de descomposición. En el presente documento, "atmósfera no oxidante" se refiere a una atmósfera con una concentración de oxígeno del 5 % en volumen o inferior,
25 preferentemente del 2 % en volumen o inferior, y más preferentemente libre de oxígeno, es decir, una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno, helio y argón. Entre ellos, se prefiere una atmósfera de nitrógeno, particularmente en términos de eficiencia económica y manejabilidad.

30 También en la etapa [III], el calentamiento se realiza preferentemente a presión reducida. En este caso, es más preferido que la atmósfera en el sistema de reacción se reemplace una vez con una atmósfera no oxidante antes de ajustarse a condiciones de presión reducida. "Bajo presión reducida" como se usa en el presente documento se refiere a unas condiciones en las que la presión en el sistema de reacción es inferior a la presión atmosférica, y la
35 presión es preferentemente de 0,1 a 50 kPa, más preferentemente de 0,1 a 10 kPa.

Además, la etapa [III] preferentemente comprende aplicar presión simultáneamente con o después del calentamiento. Se prefiere porque la impregnación del sustrato de fibra de refuerzo (A') con un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y una poli (fenileno éter éter cetona) (B') puede mejorarse adicionalmente. La presión
40 en este caso es preferentemente de 0,1 a 10 MPa, más preferentemente de 0,2 a 5 MPa, y aún más preferentemente de 2 a 6 MPa desde el punto de vista del equilibrio entre las propiedades de impregnación y la productividad. Cuando la presión se encuentra en este intervalo preferido, no se producirán una gran cantidad de huecos en el material de moldeo y, a su vez, en el artículo moldeado resultante, y al mismo tiempo, la disposición del sustrato de fibra de refuerzo (A') no estará muy desorganizada.

45 Los ejemplos de métodos específicos incluyen pasar un material compuesto a través de un sistema sustituido con nitrógeno mientras se aplica presión desde arriba y desde abajo con una prensa de doble cinta; pasar un material compuesto a través de una pluralidad de rodillos de calandria mientras se aplica presión en un horno de calentamiento sustituido con nitrógeno; y colocando un material compuesto entre moldes de prensado a alta
50 temperatura, sellando el espacio entre los moldes de prensado, sustituyendo la atmósfera en los moldes con nitrógeno durante la presurización, y abriendo los moldes de prensado después de completar la polimerización bajo condiciones de presión reducida para extraer el material compuesto. Para mejorar las propiedades de impregnación, estos aparatos se pueden usar en combinación; la línea puede estar devanada para aumentar la longitud; o el material compuesto que ha pasado a través del aparato se puede usar repetidamente para pasar por el mismo
55 aparato más de una vez.

<Etapa [IV]>

60 La etapa [IV] es una etapa de enfriamiento y recogida del material compuesto obtenido en la etapa [III]. Los ejemplos del método de enfriamiento que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, enfriamiento soplando aire, pulverizando agua de enfriamiento, pasando a través de un baño de enfriamiento, y pasando sobre una placa de enfriamiento.

65 Cuando el material de moldeo se produce en línea, la velocidad de recogida es preferentemente tan alta como sea posible porque influye directamente en la eficiencia económica y la productividad. La velocidad de recogida es preferentemente de 1 a 100 m/min, más preferentemente de 5 a 100 m/min, y aún más preferentemente de 10 a 100

m/min.

Los ejemplos de métodos específicos incluyen extraer con un rodillo de agarre, recoger con una devanadora de tambor, y sujetar un sustrato con un accesorio y recoger el sustrato junto con el accesorio. Cuando se recoge un sustrato, el sustrato se puede cortar parcialmente con una cortadora, se puede procesar en una lámina de una longitud determinada con un cortador de guillotina o similar, se puede cortar a cierta longitud con un cortador de hilo o similar, o puede mantenerse en forma de rodillo.

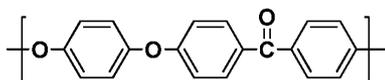
El método para producir un material de moldeo de la presente invención puede comprender otros procesos siempre que no se inhiban los efectos de la presente invención. Los ejemplos del proceso incluyen irradiación con haz de electrones, tratamiento con plasma, aplicación de campo magnético fuerte, laminación de material de superficie, aplicación de película protectora y post-curado.

El material de moldeo obtenido mediante el método para producir un material de moldeo de la presente invención comprende un sustrato de fibra de refuerzo (A') y un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

Entre ellos, el contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') es preferentemente del 10 % en peso o superior, más preferentemente del 30 % en peso o superior, aún más preferentemente del 60 % en peso o superior, y en particular preferentemente del 70 % en peso o superior, basado en el 100 % en peso del total del sustrato de fibra de refuerzo (A') y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B). Cuando el contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') es inferior al 10 % en peso, el artículo moldeado resultante puede tener propiedades dinámicas pobres. El límite superior del contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') no está limitado, pero preferentemente no es superior al 90 % en peso, más preferentemente no superior al 80 % en peso, y aún más preferentemente no superior al 70 % en peso. Cuando el contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') es superior al 90 % en peso, puede ser difícil impregnar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en el sustrato de fibra de refuerzo (A'). El contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') en el material de moldeo de la presente invención se puede ajustar controlando el suministro del sustrato de fibra de refuerzo (A') y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

Además, cuando está contenido un catalizador de polimerización (D), el contenido del mismo es del 0,001 al 20 % molar, preferentemente del 0,005 al 15 % molar, y más preferentemente del 0,01 al 10 % molar, basado en 1 mol de la unidad de repetición representada por fórmula, que es una unidad estructural principal del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

[Fórmula química 7]



Dichos porcentajes se pueden conseguir fácilmente controlando el suministro del sustrato de fibra de refuerzo (A') y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B). Por ejemplo, el suministro del sustrato de fibra de refuerzo (A') puede controlarse mediante la velocidad de recogida en la etapa [IV], y el suministro del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) puede controlarse en la etapa [II] usando un alimentador dosificador o similar. Para el suministro del catalizador de polimerización (D), la cantidad en el material de moldeo puede controlarse controlando la cantidad añadida al oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

Además, de acuerdo con el método de producción de la presente invención, pueden producirse materiales de moldeo que tienen diferentes velocidades de impregnación dependiendo de la aplicación y el fin del material de moldeo. Sus ejemplos incluyen un preimpregnado con propiedades de impregnación más altas, un semipreg semiimpregnado y una tela con bajas propiedades de impregnación. En general, un material de moldeo con mayores propiedades de impregnación tiende a proporcionar un artículo moldeado que tiene excelentes propiedades dinámicas por moldeo en un periodo de tiempo más corto. Por el contrario, un material de moldeo con propiedades de impregnación relativamente bajas tiende a ser excelente en cuanto a la propiedad de drapeado y la conformación en, por ejemplo, una forma curvada.

Por lo tanto, en el material de moldeo obtenido según la presente invención, un primer aspecto preferido de la tasa de impregnación de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') es un material de moldeo que tiene una tasa de impregnación del 80 % al 100 %. Esto es ventajoso en términos de producción de un artículo moldeado con forma plana simple con una alta productividad.

Además, en el material de moldeo obtenido de acuerdo con la presente invención, un segundo aspecto preferido de la tasa de impregnación de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') es un material de moldeo que tiene una tasa de impregnación del 20 % a menos del 80 %. Este es un material de moldeo que tiene una propiedad de drapeado excelente, y el material de moldeo puede conformarse previamente en un molde, lo que es ventajoso en términos de producción de un artículo moldeado de forma relativamente compleja, tal como una forma curvada con alta productividad.

La tasa de impregnación de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') como se usa en este documento se expresa como porcentaje (%) obtenido observando una sección transversal del material de moldeo usando un microscopio óptico y dividiendo el área de impregnación de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') por el total de dicha área y el área de huecos.

5 Cuando se miden las áreas usando un microscopio óptico, se puede usar el valor promedio de las mediciones de 20 imágenes seleccionadas al azar observadas con un aumento de 20 a 100x.

10 Ejemplos de medios para controlar la tasa de impregnación incluyen la temperatura y presión al combinar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la etapa [II], y la temperatura y presión al polimerizar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B') en la etapa [III]. En general, cuanto mayor es la temperatura y la presión, mayor es el efecto de aumentar la tasa de impregnación. Cuando más fina sea la forma del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), más se pueden potenciar las propiedades de impregnación.

15 <Método para moldear el material de moldeo>

20 El material de moldeo obtenido mediante la presente invención se puede moldear en un artículo moldeado de tal manera que al menos una capa del material de moldeo se lamine en cualquier configuración y a continuación se moldee mientras se aplica calor y presión.

25 Ejemplos de métodos de aplicación de calor y presión que se pueden usar incluyen el método de moldeo por prensado en el que el material de moldeo laminado en cualquier configuración se coloca en un molde o en una placa de presión, y a continuación el molde o la placa de presión se cierra y se presuriza; el método de moldeo en autoclave en el que el material de moldeo laminado en cualquier configuración se carga en un autoclave, y se presuriza y se calienta; el método de moldeo de bolsas en el que el material de moldeo laminado en cualquier configuración se envuelve con una película o similar y, con la presión interna reducida, se calienta en un horno mientras se presuriza a presión atmosférica; el método de cinta de envoltura en el que el material de moldeo laminado en cualquier configuración se envuelve con cinta bajo tensión y se calienta en un horno; y el método de moldeo por prensado interno en el que el material de moldeo laminado en cualquier configuración se coloca en un molde, y un núcleo que también se coloca en el molde se carga con gas o líquido y se presuriza. En particular, se prefieren los métodos de moldeo en los que se realiza el prensado usando un molde debido a que se puede obtener un artículo moldeado con un bajo nivel de hueco y una calidad de aspecto excelente.

35 La temperatura de calentamiento durante el moldeo está, por ejemplo, en el intervalo de 160 a 450 °C, más preferentemente de 230 a 430 °C, y aún más preferentemente de 270 a 400 °C. Cuando la temperatura de calentamiento durante el moldeo se encuentra en este intervalo preferido, la poli (fenileno éter éter cetona) (B') se funde fácilmente, y al mismo tiempo, es poco probable que se degrade térmicamente que la poli (fenileno éter éter cetona) (B').

40 Los ejemplos del método en el presente documento para medir la temperatura de calentamiento durante el moldeo incluyen, en el caso de un método de moldeo en el que el moldeo se realiza usando un molde, medir la temperatura superficial del molde usando un termómetro tal como un termopar.

45 La presión durante el moldeo está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10 MPa, y más preferentemente en el intervalo de 0,2 a 5 MPa, por ejemplo. Cuando la presión durante el moldeo se encuentra en este intervalo preferido, no se producirán una gran cantidad de huecos en el material de moldeo y, a su vez, en el artículo moldeado resultante, y al mismo tiempo, la disposición del sustrato de fibra de refuerzo (A') no estará muy desorganizada.

50 El tiempo para realizar el prensado en caliente durante el moldeo no es crítico, pero se encuentra en el intervalo de 0,001 a 1000 minutos, preferentemente de 0,01 a 300 minutos, más preferentemente de 0,1 a 60 minutos, aún más preferentemente de 0,3 a 30 minutos y en particular preferentemente de 0,5 a 10 minutos. Cuando el tiempo de impregnación se encuentra en este intervalo preferido, la poli (fenileno éter éter cetona) (B') se funde suficientemente, y al mismo tiempo, el material de moldeo puede producirse de manera eficiente.

55 El material de moldeo obtenido mediante la presente invención también se puede moldear fácilmente mediante moldeo integral, tal como moldeo por inserción o moldeo por extrusión. Además, se pueden emplear técnicas de adhesión altamente productivas después del moldeo, tales como reformado por calentamiento, soldadura por calor, soldadura por vibración y soldadura ultrasónica.

60 <Artículo moldeado>

65 El artículo moldeado que usa el material de moldeo obtenido mediante la presente invención es excelente en cuanto a resistencia al calor, propiedades mecánicas, resistencia a la llama, resistencia química y similares. Además, dado que la resina de matriz en el artículo moldeado es una resina termoplástica, la resina puede plastificarse, por ejemplo, mediante calentamiento, y así el artículo moldeado puede reciclarse o repararse fácilmente. Ejemplos del

artículo moldeado incluyen piezas industriales de maquinaria (por ejemplo, piezas de automóviles tales como arandelas de empuje, filtros de aceite, sellos, cojinetes, engranajes, cubiertas de culata, retenes de cojinetes, colectores de admisión y pedales; partes de equipos de fabricación de semiconductores/cristal líquido tales como portadores de obleas de silicio, bandejas de chips IC, bandejas de condensadores electrolíticos y películas aislantes, partes de compresores tales como bombas, válvulas y sellos, y partes interiores de cabinas de aviones); partes de equipos médicos tales como dispositivos, columnas y tubos de esterilización; y partes de equipos de producción de alimentos/bebidas. Además, dado que el material de moldeo de la presente invención tiene una fluidez excelente, se puede obtener con relativa facilidad un artículo moldeado de pared delgada con un espesor de 0,5 a 2 mm. Ejemplos de productos que requieren dicho moldeo de pared delgada incluyen carcasas usadas para ordenadores personales, teléfonos móviles y similares, y miembros para equipos eléctricos y electrónicos tipificados por un soporte de teclado que es un miembro para soportar un teclado dentro de un ordenador personal. En dichos elementos para equipos eléctricos y electrónicos, se proporcionan propiedades de blindaje electromagnético cuando se usa una fibra de carbono conductora como fibra de refuerzo, que es más preferida.

15 <Primer método para producir un material compuesto reforzado con fibras>

El primer método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención es el Método de moldeo por transferencia de resina (RTM), que comprende las etapas de (I-1) colocar un sustrato de fibra de refuerzo (A') en un molde, (II-1) la fusión térmica de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) para formar una solución fundida, (III-1) inyectar la solución fundida obtenida en la etapa (II-1) en el molde de la etapa (I-1) para impregnar el componente (B) en el componente (A') y (IV-1) polimerizar térmicamente el componente (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'), en el que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) utilizado en la etapa (II-1) tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

25 La etapa (I-1) es una etapa de colocación de un sustrato de fibra de refuerzo (A') en un molde. El molde utilizado es preferentemente un molde rígido cerrado. Diversos materiales existentes tales como metales (por ejemplo, acero, aluminio e INVAR) y materiales compuestos reforzados con fibras se usan como materiales para el molde.

30 Desde el punto de vista de la capacidad de conformación, el sustrato de fibra de refuerzo (A') preferentemente utilizado es una tela (pañó), tela no tejida, estera o tricotado. La forma del sustrato de fibra de refuerzo (A') puede ser plana o irregular. Estas formas se pueden usar solas o dispuestas en combinación. En particular, cuando se desea un material compuesto reforzado con fibras irregular, preferentemente se usan preformas obtenidas conformando un sustrato de fibra de refuerzo (A') a la superficie de diseño de un molde.

35 La etapa (II-1) es una etapa de fusión por calor de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) para formar una solución en estado fundido. En la fusión por calor en el presente documento, se puede usar un aparato tal como un baño fundido, aparato que tiene preferentemente una función para transferir el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) fundido (B), tal como un tornillo, una bomba de engranajes o un émbolo.

40 La etapa (III-1) es una etapa de inyección de la solución fundida obtenida en la etapa (II-1) en el molde de la etapa (I-1) para impregnar el oligómero de poli (éter fenileno-éter) (B) en el sustrato de fibra de refuerzo (A').

45 Cuando se usa un molde rígido cerrado, en un molde sujeto por presurización, generalmente se inyecta una solución en estado fundido de oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) mientras se aplica presión. En este caso, además de un puerto de inyección, puede proporcionarse un orificio de succión para aspirar la solución fundida por medio de una bomba de vacío o similar. También es posible inyectar la solución de oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) solo por medio de presión atmosférica mediante succión sin usar medios de presurización particulares.

50 La etapa (IV-1) es una etapa de polimerización térmicamente el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B').

55 La temperatura durante la polimerización térmica utilizada preferentemente es una temperatura de polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B') descrita anteriormente. En particular, se usan preferentemente las condiciones bajo las cuales se produce la polimerización por cristalización descrita anteriormente porque el proceso para enfriar un molde puede acortarse cuando se desmoldea un artículo moldeado después de la polimerización. Los ejemplos del método en el presente documento para medir la temperatura de calentamiento incluyen medir la temperatura superficial del molde usando un termómetro tal como un termopar.

60 El tiempo de reacción hasta la finalización de la polimerización en la etapa (IV-1) es preferentemente tan corto como sea posible debido a que la productividad y la eficiencia económica aumentan. El tiempo de reacción es preferentemente de 60 minutos o inferior, y más preferentemente de 10 minutos o inferior, por ejemplo. El límite inferior del tiempo de reacción no está particularmente limitado, pero no es inferior a 0,05 minutos, por ejemplo.

65

Debe observarse que la descripción anterior es un ejemplo de métodos RTM, y el método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención no está limitado a los mismos.

Además, en el primer método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención, además del sustrato de fibra de refuerzo (A'), se puede colocar un núcleo de espuma, un núcleo en panel, partes metálicas o similares en un molde para proporcionar un material compuesto reforzado con fibras integrado con el mismo. En particular, es útil una estructura tipo sándwich obtenida colocando sustratos de fibra de refuerzo (A') en ambas superficies de un núcleo de espuma o núcleo de panel seguido de moldeo porque es liviana y tiene una rigidez a la flexión excelente.

Además, antes de colocar un sustrato de fibra de refuerzo (A') en un molde, se puede aplicar una capa de gel a la superficie del molde.

<Segundo método para producir un material compuesto reforzado con fibras>

El segundo método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención es el denominado método de moldeo por devanado de filamentos, que comprende las etapas de (I-2) estiramiento e introducción continua de un sustrato de fibra de refuerzo (A'), (II- 2) fundir térmicamente un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en un baño de impregnación para formar una solución en estado fundido, (III-2) haciendo pasar el componente (A') continuamente a través del baño de impregnación de la etapa (II- 2) para impregnar el componente (B) en el componente (A') y devanar el compuesto resultante alrededor de un mandril, y (IV-2) polimerizar térmicamente el componente (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'), en el que la poli (fenileno éter éter cetona) (B) tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

La etapa (I-2) es una etapa de estiramiento e introducción continua de un sustrato de fibra de refuerzo (A'). "Continua" significa que el sustrato de fibra de refuerzo (A') que es una materia prima se introduce incesantemente sin una rotura completa. La velocidad de introducción puede ser constante, o la introducción y la interrupción pueden repetirse intermitentemente.

Desde el punto de vista de la productividad, el sustrato de fibra de refuerzo (A') preferentemente utilizado es un haz de fibras de refuerzo. Además, el sustrato de fibra de refuerzo (A') se abre más preferentemente antes de la introducción. "Apertura" como se usa en el presente documento se refiere a una operación para separar un sustrato de fibra de refuerzo empaquetado (A'), que puede potenciar adicionalmente las propiedades de impregnación de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B). Ejemplos del método para abrir el sustrato de fibra de refuerzo (A') que se puede usar incluyen, pero no están limitados a, pasar el sustrato de fibra de refuerzo (A') alternativamente a través de un rodillo cóncavo y un rodillo convexo, usando un rodillo de tipo tambor, aplicando fluctuación de la tensión a una oscilación axial, fluctuando la tensión del sustrato de fibra de refuerzo (A') usando dos cuerpos de fricción que se desplazan verticalmente, y soplando aire al sustrato de fibra de refuerzo (A').

La etapa (II-2) es una etapa de fusión térmica de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en un baño de impregnación para formar una solución en estado fundido. El baño de impregnación en esta etapa está equipado preferentemente con una fuente de calentamiento para fundir térmicamente el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) para formar una solución fundida y almacenar adicionalmente la disolución fundida durante un tiempo predeterminado, y preferentemente está equipado con un mecanismo por el cual el sustrato de fibra de refuerzo (A') se sumerge continuamente en la solución fundida y se recoge.

La etapa (III-2) es una etapa de paso del sustrato de fibra de refuerzo (A') continuamente a través del baño de impregnación de la etapa (II-2) para impregnar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en el sustrato de fibra de refuerzo (A') y devanando el compuesto resultante alrededor de un mandril. El material compuesto obtenido en el presente documento está devanado en espiral alrededor del mandril en varios ángulos con respecto a su dirección axial. Entonces se puede devanar de modo tirante un material de superficie o similar alrededor de la superficie para extraer el exceso de resina.

La etapa (IV-2) es una etapa de polimerización térmica del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'). Preferentemente se pueden usar un horno y similares como aparato de calentamiento, y los ejemplos de métodos preferidos incluyen calentar el mandril alrededor del cual se devanó el material compuesto en la etapa (III-2) para polimerizar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

La temperatura utilizada preferentemente durante la polimerización térmica es una temperatura de la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B') descrita anteriormente. Los ejemplos del método en el presente documento para medir la temperatura de calentamiento incluyen medir la temperatura de la atmósfera en el horno usando un termómetro tal como un termopar.

El tiempo de reacción hasta la finalización de la polimerización en la etapa (IV-2) es preferentemente tan corto como sea posible debido a que aumentan la productividad y la eficiencia económica. El tiempo de reacción es preferentemente de 60 minutos o inferior, y más preferentemente de 10 minutos o inferior, por ejemplo. El límite

inferior del tiempo de reacción no está particularmente limitado, pero no es inferior a 0,05 minutos, por ejemplo.

Debe observarse que la descripción anterior es un ejemplo de métodos de devanado de filamentos, y el método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención no está limitado a los mismos.

5 De acuerdo con el segundo método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención, se puede obtener fácilmente un material compuesto reforzado con fibras cilíndricas. Por lo tanto, el método es adecuado para diversas piezas de máquinas industriales tales como ejes de hélices de automóviles, tanques de CNG y volantes; y artículos de deporte/ocio tales como palos de golf y cañas de pescar.

10 <Tercer método para producir un material compuesto reforzado con fibras>

15 El tercer método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención es el denominado método de moldeo por pultrusión, que comprende las etapas de estiramiento (I-3) e introducción continua de un sustrato de fibra de refuerzo (A'), (II-3) fusión en caliente de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en un baño de impregnación para formar una solución fundida, (III-3) pasando el componente (A') continuamente a través del baño de impregnación de la etapa (II-3) para formar un material compuesto del componente (B) y el componente (A') impregnado con el mismo, y (IV-3) pultrudir el material compuesto obtenido continuamente a través de un molde para polimerizar térmicamente el componente (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'), en el que la poli (fenileno éter éter cetona) (B) tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

20 La etapa (I-3) es una etapa de estiramiento e introducción continua de un sustrato de fibra de refuerzo (A'). "Continua" significa que el sustrato de fibra de refuerzo (A') que es una materia prima se introduce incesantemente sin una rotura completa. La velocidad de introducción puede ser constante, o la introducción y la interrupción pueden repetirse intermitentemente.

25 Desde el punto de vista de la productividad, el sustrato de fibra de refuerzo (A') usado preferentemente es un sustrato dispuesto unidireccionalmente. Específicamente, por ejemplo, se usa preferentemente un método en el que una pluralidad de haces de fibras de refuerzo se dispone unidireccionalmente en forma de lámina, se pasa adicionalmente a través de una barra de rodillo, y se introduce a una línea de producción.

30 Además, el sustrato de fibra de refuerzo (A') se abre más preferentemente antes de la introducción. "Apertura" como se usa en el presente documento se refiere a una operación para separar un sustrato de fibra de refuerzo empacado (A'), que puede potenciar adicionalmente las propiedades de impregnación de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B). Ejemplos del método para abrir el sustrato de fibra de refuerzo (A') que se puede usar incluyen, pero no están limitados a, pasar el sustrato de fibra de refuerzo (A') alternativamente a través de un rodillo cóncavo y un rodillo convexo, usando un rodillo de tipo tambor, aplicando fluctuación de la tensión a una oscilación axial, fluctuando la tensión del sustrato de fibra de refuerzo (A') usando dos cuerpos de fricción que se desplazan verticalmente, y soplando aire al sustrato de fibra de refuerzo (A').

35 La etapa (II-3) es una etapa de fusión por calor de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en un baño de impregnación para formar una solución en estado fundido. El baño de impregnación en esta etapa está equipado preferentemente con una fuente de calentamiento para fundir térmicamente el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) para formar una solución fundida y almacenar adicionalmente la disolución fundida durante un tiempo predeterminado, y preferentemente está equipado con un mecanismo por el cual el sustrato de fibra de refuerzo (A') se sumerge continuamente en la solución fundida y se recoge.

40 La etapa (III-3) es una etapa de paso continuo del sustrato de fibra de refuerzo (A') a través del baño de impregnación de la etapa (II-3) para formar un compuesto del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y el sustrato de fibra de refuerzo (A') impregnado con el mismo.

45 Además, el compuesto obtenido en la etapa (II-3) se puede pasar a través de una matriz de compresión antes de pasar a través del molde de la etapa (III-3). La matriz de compresión como se usa en el presente documento se refiere a un dispositivo para raspar el exceso de solución fundida del sustrato de fibra de refuerzo (A') que ha pasado a través del baño de impregnación. La matriz de compresión puede tener cualquier forma siempre que se pueda eliminar la solución en estado fundido en exceso, y los ejemplos de la forma de la sección transversal tomada perpendicularmente a la dirección de la pultrusión incluyen un círculo, un rectángulo y un cuadrado. La matriz de compresión puede ser de cualquier material, y los ejemplos preferidos de la misma incluyen metales, plásticos y cerámicas.

50 La etapa (IV-3) es una etapa de pultrusión del compuesto obtenido continuamente a través de un molde para polimerizar térmicamente el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B').

55 El molde utilizado en esta etapa puede ser cualquier molde siempre que tenga una forma de sección transversal que corresponda a la forma del material compuesto reforzado con fibras final de interés, y ejemplos de la forma de

sección transversal incluyen un círculo, un óvalo, un rectángulo, un cuadrado, en forma de L y en forma de U. Los ejemplos del material del molde incluyen acero, aluminio e INVAR.

5 La temperatura durante la polimerización térmica utilizada preferentemente es una temperatura de la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B') descrita anteriormente. Los ejemplos del método en el presente documento para medir la temperatura de calentamiento incluyen medir la temperatura superficial del molde usando un termómetro tal como un termopar.

10 El tiempo de reacción hasta la finalización de la polimerización en la etapa (IV-3) es preferentemente tan corto como sea posible debido a que la productividad y la eficiencia económica aumentan. El tiempo de reacción es preferentemente de 60 minutos o inferior, y más preferentemente de 10 minutos o inferior, por ejemplo. El límite inferior del tiempo de reacción no está particularmente limitado, pero no es inferior a 0,05 minutos, por ejemplo.

15 Los ejemplos de métodos para extraer el material compuesto reforzado con fibras obtenido en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, el estirado con un rodillo de agarre o un transportador de cinta y la recogida con una devanadora de tambor.

20 Antes de la operación de pultrusión descrita anteriormente, el material compuesto reforzado con fibras obtenido preferentemente se enfría. Los ejemplos de métodos de enfriamiento incluyen, pero no están limitados a, pasarlo en contacto con un rodillo equipado con una unidad de enfriamiento, pasar en contacto con una placa de enfriamiento, y pasar a través de un baño de enfriamiento. En particular, preferentemente se usa el método de pasar en contacto con un rodillo equipado con una unidad de enfriamiento porque se puede aplicar presión.

25 Debe observarse que la descripción anterior es un ejemplo de métodos de moldeo por pultrusión, y el método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención no está limitado a los mismos.

30 De acuerdo con el tercer método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención, se puede obtener fácilmente un material compuesto reforzado con fibras largas. Por lo tanto, el material compuesto reforzado con fibras se usa adecuadamente como material de refuerzo para edificios, vehículos y aeronaves.

35 El método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención puede comprender otros procesos siempre que no se inhiban los efectos de la presente invención. Los ejemplos del proceso incluyen irradiación con haz de electrones, tratamiento con plasma, aplicación de campo magnético fuerte, laminación del material de superficie, aplicación de película protectora y post-curado.

<Formación de una solución de fusión del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B)>

40 En la etapa (II-1), (II-2) o (II-3) en el método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) debe formarse en una solución fundida por fusión por calor. La temperatura para formar una solución fundida mediante fusión por calor se fija preferentemente a una temperatura tal que la polimerización térmica del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se produzca lo mínimo posible. Dicha temperatura está, por ejemplo, en el intervalo de 160 a 340 °C, preferentemente de 180 a 320 °C, más preferentemente de 200 a 300 °C, y en particular preferentemente de 230 a 270 °C. Cuando la temperatura se encuentra en este intervalo, la viscosidad en estado fundido del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se puede ajustar a 10 Pa·s o inferior, facilitando la impregnación en un sustrato de fibra de refuerzo (A'). Cuando la temperatura se encuentra en el intervalo preferido, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se puede fundir en un corto periodo de tiempo y, a la vez, es poco probable que ocurra el aumento de la viscosidad debido a la formación de poli (fenileno éter éter cetona) (B').

50 <Material compuesto reforzado con fibras>

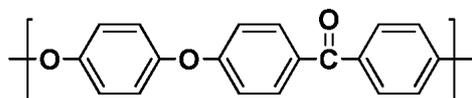
El material compuesto reforzado con fibras obtenido en la presente invención comprende un sustrato de fibra de refuerzo (A') y un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

55 Entre ellos, el contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') es preferentemente del 10 % en peso o superior, más preferentemente del 30 % en peso o superior, aún más preferentemente del 60 % en peso o superior, y en particular preferentemente del 70 % en peso o superior, basado en el 100 % en peso del total del sustrato de fibra de refuerzo (A') y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B). El límite superior del contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') no está limitado, pero preferentemente no es superior al 90 % en peso, más preferentemente no superior al 80 % en peso, y aún más preferentemente no superior al 70 % en peso. Cuando el contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') se encuentra en este intervalo preferido, el artículo moldeado resultante tiene suficientes propiedades dinámicas, y además, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se impregna fácilmente en el sustrato de fibra de refuerzo (A'). El contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') en el material compuesto reforzado con fibras obtenido de acuerdo con la presente invención se puede ajustar controlando el suministro del sustrato de fibra de refuerzo (A') y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

Además, cuando está contenido un catalizador de polimerización (D), el contenido del mismo es del 0,001 al 20 % molar, preferentemente del 0,005 al 15 % molar, y más preferentemente del 0,01 al 10 % molar, basado en 1 mol de la unidad de repetición representada por fórmula, que es una unidad estructural principal del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

5

[Fórmula química 8]



10 Para el suministro del catalizador de polimerización (D), la cantidad en el material compuesto reforzado con fibras se puede controlar controlando la cantidad añadida al oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

15 El material compuesto reforzado con fibras obtenido en la presente invención tiene preferentemente una pequeña fracción de huecos. Un intervalo preferido de la fracción de huecos es, por ejemplo, del 0 al 20 %. Cuando la fracción de huecos está en dicho intervalo, se puede obtener un material compuesto reforzado con fibras que tiene excelentes propiedades dinámicas.

20 La "fracción de huecos del material compuesto reforzado con fibras" como se usa en este documento se expresa como porcentaje (%) obtenido al observar una sección transversal del material compuesto reforzado con fibras usando un microscopio óptico y dividiendo el área de huecos por el área total observada.

20

Cuando se miden las áreas usando un microscopio óptico, se puede usar el valor promedio de las mediciones de 20 imágenes seleccionadas al azar observadas con un aumento de 20 a 100x.

25 En la etapa (IV-1), (IV-2) o (IV-3) en el método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención, realizar la reacción de polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B') en un intervalo de temperatura de 160 a 330 °C, preferentemente de 200 a 300 °C, permite que proceda la polimerización por cristalización mencionada anteriormente. Se prefiere el ajuste a dichas condiciones en términos de productividad: por ejemplo, el proceso para enfriar el material compuesto reforzado con fibras puede acortarse.

30

El material compuesto reforzado con fibras obtenido en la presente invención se puede usar para moldear integralmente, tal como moldeo por inserción o moldeo por extrusión. Además, se pueden emplear técnicas de adhesión altamente productivas, tales como reformación por calentamiento, soldadura por calor, soldadura por vibración y soldadura ultrasónica.

35

El material compuesto reforzado con fibras obtenido en la presente invención es excelente en cuanto a resistencia al calor, propiedades mecánicas, resistencia a la llama, resistencia química, y similares porque la resina de la matriz en su interior es una poli (fenileno éter éter cetona). Además, dado que la resina de matriz es una poli (fenileno éter éter cetona) termoplástica, la resina puede plastificarse, por ejemplo, mediante calentamiento, y así el artículo moldeado resultante puede reciclarse o repararse fácilmente.

40

Ejemplos de su aplicación incluyen piezas de máquinas industriales (por ejemplo, piezas de automóviles tales como arandelas de empuje, filtros de aceite, sellos, cojinetes, engranajes, tapas de culatas, retenes de cojinetes, colectores de admisión y pedales; partes de equipos de fabricación de semiconductores/cristal líquido tales como portadores de obleas de silicio, bandejas de chips IC, bandejas de condensadores electrolíticos y películas aislantes, partes de compresores tales como bombas, válvulas y sellos, y partes interiores de cabinas de aviones); partes de equipos médicos tales como dispositivos, columnas y tubos de esterilización; y partes de equipos de producción de alimentos/bebidas.

45

50 Ejemplos

La presente invención se describirá ahora con más detalle a modo de ejemplo.

A continuación se describirán los métodos de evaluación usados en la presente invención.

55

(1) Cuantificación de la poli (fenileno éter éter cetona) cíclica

Se cuantificó la poli (fenileno éter éter cetona) cíclica en un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) usando cromatografía líquida de alta resolución. A continuación se describirán las condiciones de medición.

60

Aparato: Serie LC-10Avp fabricado por Shimadzu Corporation
Columna: Mightysil RP-18GP150-4,6

ES 2 650 727 T3

Detector: Detector de matriz de fotodiodos (UV = 270 nm)
Temperatura de la columna: 40 °C.
Muestra: solución de THF al 0,1 %
Fase móvil: Solución acuosa de THF/ácido trifluoroacético al 0,1 % en peso

5

(2) Calorímetro de barrido diferencial

De acuerdo con la norma JIS K 7121 (1987), las mediciones se realizaron usando un calorímetro de barrido diferencial, sistema DSC TA3000 (disponible en METTLER), a una tasa de aumento de temperatura de 10 °C/min. La temperatura máxima de fusión se empleó como punto de fusión, y se determinó una entalpía de fusión a partir del área del pico de fusión.

10

(3) Analizador de espectroscopía infrarroja

15 Los espectros de absorción se midieron por espectroscopía infrarroja en las siguientes condiciones.

Aparato: Perkin Elmer System 2000 FT-IR
Preparación de la muestra: método de KBr

20

(4) Medida de la viscosidad

Las viscosidades reducidas se midieron en las siguientes condiciones.

25

Viscosímetro: viscosímetro Ostwald
Disolvente: 98 % en peso de ácido sulfúrico
Concentración de muestra: 0,1 g/dl (peso de muestra/volumen de disolvente)
Temperatura de medición: 25 °C.
Ecuación de viscosidad reducida: $\eta = \{(t/t_0) - 1\}/C$
t: Tiempo de tránsito de la solución de muestra en segundos
30 t₀: tiempo de tránsito del disolvente en segundos
C: concentración de solución

(5) Evaluación de la productividad del material de moldeo

35 La forma del material de moldeo obtenido se observó visualmente para verificar si había productos defectuosos (grietas en la resina, pérdida de fibra de refuerzo). Del material de moldeo obtenido, se extrajeron aleatoriamente 20 g de muestras. Utilizando como criterio una tasa de defectos que corresponde al número total de productos defectuosos en las muestras, se llevó a cabo la evaluación en la siguiente escala de 3 puntos, y "buena" y "regular" se evaluaron como aceptables.

40

Buena: La tasa de defectos es inferior a 1/20 g. La productividad del material de moldeo es particularmente excelente.

45

Regular: La tasa de defectos es de 1/20 g a menos de 5/20 g. La productividad del material de moldeo es excelente.

Malo: La tasa de defectos es no inferior a 5/20 g. La productividad del material de moldeo es pobre.

(6) Longitud media de las fibras de refuerzo contenidas en el artículo moldeado obtenido utilizando material de moldeo

50

Se cortó una porción de un artículo moldeado y se prensó en caliente a 400 °C para obtener una película de 30 µm de espesor. La película obtenida se observó bajo un microscopio óptico con un aumento de 150x para observar las fibras dispersadas en la película. La longitud de las fibras se midió en micrómetros, y la longitud de fibra promedio en peso (L_w) y la longitud de fibra promedio en número (L_n) se determinaron mediante la siguiente ecuación.

55

$$\text{Longitud de fibra promedio del peso (L}_w\text{)} = \sum (L_i \times W_i/100)$$

$$\text{Longitud de fibra promedio en número (L}_n\text{)} = (\sum L_i)/N_{\text{total}}$$

60

L_i: longitud de fibra medida (i = 1, 2, 3,..., n)
W_i: fracción de peso de fibras con una longitud de fibra de L_i (i = 1, 2, 3,..., n)
N_{total}: número total de fibras sometidas a la medición de la longitud de la fibra

65

(7) Densidad del artículo moldeado obtenido utilizando material de moldeo

Las mediciones se realizaron de acuerdo con el método A (método de desplazamiento de agua) descrito en la norma JIS K 7112 (1999) 5. Se cortó una pieza de ensayo de 1 cm x 1 cm de un artículo moldeado y se cargó en un recipiente de vidrio resistente al calor. El recipiente se secó al vacío a una temperatura de 80 °C durante 12 horas, y se enfrió a temperatura ambiente en un desecador para que la pieza de ensayo no absorbiera la humedad. Se usó etanol como líquido de inmersión.

(8) Evaluación de la apariencia del artículo moldeado obtenido usando material de moldeo

Se observó visualmente la superficie de un artículo moldeado delgado plano de 150 mm (ancho) x 150 mm (largo) x 1,2 mm (espesor) obtenido por moldeo por inyección, y se midió el número de defectos de dispersión (por ejemplo, hinchazón y ampollas) de las fibras de refuerzo. Las mediciones se realizaron sobre 20 muestras, y utilizando como criterio el número promedio de defectos obtenidos dividiendo el número total de defectos de dispersión por el número de muestras, la evaluación se llevó a cabo en la siguiente escala de 4 puntos. "Excelente" y "bueno" se evaluaron como aceptables.

Excelente: No se observan defectos de dispersión en todos los artículos moldeados. La apariencia de la superficie es particularmente excelente.

Bueno: El número promedio de defectos es superior a 0 y menos de 0,1/muestra. La apariencia de la superficie es excelente.

Regular: el número promedio de defectos es de 0,1/muestra a menos de 0,5/muestra. La apariencia de la superficie es algo pobre.

Malo: el número promedio de defectos es no inferior a 0,5/muestra. La apariencia de la superficie es pobre.

(9) Medición del contenido de sustrato de fibra de refuerzo (A') en el material de moldeo

Se cortó un material de moldeo en trozos de 20 mm cuadrados, y se extrajeron oligómeros de poli (fenileno éter éter cetona) (B) mediante extracción con Soxhlet usando 100 g de cloroformo a 80 °C durante 5 horas. El residuo se secó y el contenido en peso de la fibra se calculó a partir de la diferencia de peso antes y después de la extracción. El número de mediciones n fue de 3.

(10) Evaluación de la tasa de impregnación del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o poli (éter cetona de fenileno) (B') en el material de moldeo

Se observó la sección transversal a través del espesor de un material de moldeo para su medición como se describe a continuación. Se incrustó un material de moldeo en resina epoxi para preparar una muestra, que se pulió hasta que se pudo observar satisfactoriamente la sección transversal a través del espesor del material de moldeo. Usando la muestra obtenida en el presente documento, el área de 500 μm (espesor x ancho) del material de moldeo se fotografió a 400 aumentos usando un microscopio de medición de perfil 3D de color ultraintenso VK-9500 (unidad controladora)/VK-9510 (unidad de medición) (fabricado por KEYENCE CORPORATION). En la imagen fotografiada, se determinó el área de las partes ocupadas por la resina y el área de las partes vacías, y la tasa de impregnación se calculó mediante la siguiente ecuación.

$$\text{Tasa de impregnación (\%)} = 100 \times \frac{\text{área total de las partes ocupadas por la resina}}{\{\text{área total de las partes ocupadas por la resina} + \text{área total de las partes vacías}\}}$$

La tasa de impregnación de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o una poli (fenileno éter éter cetona) (B') se evaluó en la siguiente escala de 3 puntos utilizando la tasa de impregnación como criterio, y "buena" y "regular" se evaluaron como aceptables.

Buena: La tasa de impregnación es del 80 % al 100 %.

Regular: La tasa de impregnación es del 20 % a menos del 80 %.

Mala: La tasa de impregnación es inferior al 20 %.

(11) Evaluación de la propiedad de drapeado del material de moldeo

La propiedad de drapeado en la presente invención se refiere a la medida en que un material de moldeo sigue de manera flexible un molde sin provocar la rotura del material o fibras de moldeo cuando el material de moldeo se deforma a lo largo del molde. En la presente invención, para la evaluación se utilizó un accesorio de evaluación 5 que se muestra en la FIG. 12. El accesorio 5 tenía una longitud (a) de 100 mm, una altura (b) de 100 mm y un ángulo de esquina de bloque (d) de 90°. El preimpregnado obtenido se cortó a 100 mm (longitud) x 10 mm (anchura) para preparar una muestra de prueba 6. En este caso, la dirección longitudinal de la muestra se hace concordar con

la dirección longitudinal de un sustrato de fibra de refuerzo (A'). Como se muestra en la FIG. 12, 200 g de una bobina pesada 7 se unieron a un extremo de la muestra, y el otro extremo y el punto medio se sujetaron al dispositivo 12 con abrazaderas 8 (longitud de la parte sujeta (c): 50 mm). El material de moldeo se observa cuando la bobina pesada 7 es estacionaria. La propiedad de drapeado de cada muestra se evaluó en una escala de 4 puntos de acuerdo con los siguientes criterios.

Excelente: La muestra está sustancialmente en contacto con la cara del bloque formando un ángulo de 90° sin rotura del material de moldeo o de las fibras de refuerzo.

10 (La propiedad de drapeado es particularmente excelente).

Buena: La muestra se dobla en la esquina del bloque formando un ángulo de 90° sin rotura del material de moldeo o de las fibras de refuerzo. Cuando se aplica otra fuerza, la muestra puede estar forzosamente en contacto con la cara del bloque sin rotura del preimpregnado o de las fibras de refuerzo. (La propiedad de drapeado es excelente)

15 Regular: La muestra se dobla en la esquina del bloque formando un ángulo de 90° sin rotura del material de moldeo o de las fibras de refuerzo. Incluso cuando se aplica otra fuerza, la muestra no puede entrar en contacto forzosamente con la cara del bloque, o se produce la rotura del material de moldeo y las fibras de refuerzo. (La propiedad de drapeado es algo pobre).

20 Mala: La muestra se dobla en la esquina del bloque formando un ángulo de 90°, pero se produce la rotura del preimpregnado y de las fibras de refuerzo; o la muestra no se dobla en la esquina del bloque formando un ángulo de 90°. (La propiedad de drapeado es pobre)

25 (12) Evaluación de la fracción de hueco del artículo moldeado obtenido utilizando material de moldeo o material compuesto reforzado con fibras

La sección transversal a través del espesor de un artículo moldeado o material compuesto reforzado con fibras se observó para la medición como se describe a continuación. Se incrustó un artículo moldeado o material compuesto reforzado con fibras en una resina epoxi para preparar una muestra, que se pulió hasta que se pudo observar satisfactoriamente la sección transversal a través del espesor del artículo moldeado o material compuesto reforzado con fibras. Utilizando la muestra obtenida en el presente documento, el área de 500 µm (espesor x ancho) del artículo moldeado o material compuesto reforzado con fibras se fotografió a 400 aumentos usando un microscopio de medición de perfil 3D de color ultraintenso VK-9500 (unidad controladora)/VK-9510 (unidad de medición) (fabricado por KEYENCE CORPORATION.). En la imagen fotografiada, se determinó el área de las partes vacías, y la tasa de impregnación se calculó mediante la siguiente ecuación.

$$\text{Fracción de huecos (\%)} = 100 \times (\text{área total de partes huecas}) / (\text{área total de sitios de observación del artículo moldeado o material compuesto reforzado con fibras})$$

40 La fracción de huecos de un artículo moldeado se evaluó en la siguiente escala de 3 puntos usando la fracción de huecos como criterio. Para artículos moldeados obtenidos usando un material de moldeo, "bueno" y "regular" se evaluó como aceptable, y para materiales compuestos reforzados con fibra, "bueno" se evaluó como aceptable.

45 Bueno: La fracción de hueco es del 0 % al 20 %. La variación en las propiedades físicas es muy pequeña.

Regular: La fracción de huecos es más del 20 % y no más del 40 %. La variación en las propiedades físicas es pequeña.

50 Malo: La fracción de huecos es más del 40 %. La variación en las propiedades físicas es grande.

(13) Medición de la viscosidad de fusión

55 Las viscosidades de fusión se midieron con un aparato de medición dinámico de la viscoelasticidad en las siguientes condiciones.

Aparato: ARES fabricado por TA Instruments

Placa: placa paralela, diámetro 40 mm

60 (14) Contenido del sustrato de fibras de refuerzo (A') en material compuesto reforzado con fibras

El contenido de un sustrato de fibra de refuerzo (A') en un material compuesto reforzado con fibras se determinó a partir del peso del sustrato de fibra de refuerzo (A') utilizado para producir el material compuesto reforzado con fibras y el peso del compuesto reforzado con fibras material obtenido usando la siguiente ecuación.

65

Contenido de sustrato de fibra de refuerzo (A') (% en peso) = $100 \times (\text{peso del sustrato de fibra de refuerzo (A') utilizado}) / (\text{peso del material compuesto reforzado con fibras obtenido})$

<Preparación del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B)>

5

(Ejemplo de Referencia 1) Método para producir oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) [B1]

10 A un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, tubo de entrada de nitrógeno, aparato Dean-Stark, tubo condensador y termómetro, se cargaron 2,40 g (11 mmol) de 4,4'-difluoro benzofenona, 1,10 g (10 mmol) de hidroquinona, 1,52 g (11 mmol) de carbonato de potasio anhidro, 100 ml de dimetilsulfóxido y 10 ml de tolueno. La cantidad de dimetilsulfóxido por 1,0 mol del componente del anillo de benceno en la mezcla resultante es de 3,13 litros. La temperatura se elevó a 140 °C bajo corriente de nitrógeno y se mantuvo a 140 °C durante 1 hora. La temperatura se elevó entonces a 160 °C y se mantuvo a 160 °C durante 4 horas para permitir que la mezcla reaccionara. Una vez completada la reacción, la temperatura se enfrió a temperatura ambiente para preparar una mezcla de reacción.

15

20 Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida y se diluyeron con aproximadamente 4,5 g de THF. La materia insoluble en THF se separó y se eliminó por filtración para preparar una muestra para el análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento. La mezcla de reacción se analizó para mostrar que se formaban cinco tipos consecutivos de poli (fenileno éter éter cetona) cíclicas que tienen un número de unidades de repetición (m) de 2 a 6, y el rendimiento de oligómeros de poli (fenileno éter éter cetona) (B) de hidroquinona fue del 15,3 %.

20

25 Se recogieron cincuenta gramos de la mezcla de reacción así obtenida, y se añadieron a la misma 150 g de solución de ácido acético acuoso al 1 % en peso. Después de agitar la mezcla resultante en una suspensión espesa, la suspensión se calentó a 70 °C y se continuó la agitación durante 30 minutos. La suspensión se filtró a través de un filtro de vidrio (tamaño medio de poro: 10 a 16 μm) para obtener materia sólida. La materia sólida obtenida se dispersó en 50 g de agua desionizada, se mantuvo a 70 °C durante 30 minutos y se filtró para obtener materia sólida. Este procedimiento se repitió tres veces. La materia sólida obtenida se sometió a secado al vacío a 70 °C durante toda la noche para obtener aproximadamente 1,24 g de sólido seco.

25

30

35 Además, 1,0 g del sólido seco obtenido anteriormente se sometió a extracción Soxhlet a una temperatura del baño de 80 °C durante 5 horas usando 100 g de cloroformo. El cloroformo se eliminó del extracto resultante usando un evaporador para obtener materia sólida. Se añadieron dos gramos de cloroformo a la materia sólida, y a continuación la mezcla resultante se convirtió en una dispersión usando una lavadora ultrasónica, dicha dispersión se añadió gota a gota a 30 g de metanol. El precipitado resultante se separó por filtración utilizando un papel de filtro con un tamaño medio de poro de 1 μm , y a continuación se sometió a secado al vacío a 70 °C durante 3 horas para obtener un sólido blanco. El peso del sólido blanco obtenido fue de 0,14 g, y el rendimiento de la hidroquinona usada en la reacción fue del 14,0 %.

35

40 Se confirmó que este polvo blanco era un compuesto formado por unidades de fenileno éter cetona por el espectro de absorción obtenido por análisis espectroscópico infrarrojo. El análisis de espectrometría de masas (aparato; M-1200H fabricado por Hitachi) de los componentes fraccionados por cromatografía líquida de alta resolución y la información del peso molecular obtenida por MALDI-TOF-MS mostró que este polvo blanco era un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) compuesto principalmente de una mezcla de cinco tipos consecutivos de poli (fenileno éter éter cetona) cíclicas que tienen varias unidades de repetición (m) de 2 a 6. Además, la fracción en peso de la mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica en el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) fue del 81 %. El componente distinto de la poli (fenileno éter éter cetona) cíclica en el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) era un oligómero lineal de poli (fenileno éter éter cetona).

45

50 El punto de fusión de dicho oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se midió en 163 °C. Se midió que la viscosidad reducida del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) era inferior a 0,02 dl/gramo.

50

55 Además, la materia sólida insoluble en cloroformo, que se obtuvo en la recuperación del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) mediante extracción con Soxhlet descrita anteriormente, se sometió a secado al vacío a 70 °C durante toda la noche para obtener aproximadamente 0,85 g de materia sólida de color blanquecino. La materia sólida se analizó, y se confirmó que era una poli (fenileno éter éter cetona) lineal por el espectro de absorción obtenido por análisis espectroscópico infrarrojo. Además, la viscosidad reducida de esta poli (fenileno éter éter cetona) lineal se midió en 0,45 dl/g.

55

60 Además, se midió la viscosidad de la masa fundida, y la viscosidad de la masa fundida a 230 °C del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) fue de 0,034 Pa·s.

60

(Ejemplo de Referencia 2) Método para producir oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) [B2]

65 En este caso, se describirá un método para producir un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), método que usa la poli (fenileno éter éter cetona) lineal producida como subproducto en el método para producir un oligómero de

65

poli (fenileno éter éter cetona) (B).

5 A un autoclave de 100 ml equipado con un agitador, se cargaron 0,22 g (1 mmol) de 4,4'-difluoro benzofenona, 0,11 g (1 mmol) de hidroquinona, 0,14 g (1 mmol) de carbonato de potasio anhidro, 1,15 g (4 mmol) de la poli (fenileno éter éter cetona) lineal obtenida por el método descrito en el Ejemplo de Referencia 1 (viscosidad reducida: 0,45 dl/g) y 50 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona por 1,0 mol del componente del anillo de benceno en la mezcla resultante es de 3,33 litros.

10 A temperatura ambiente y bajo presión normal, el recipiente de reacción se selló herméticamente bajo gas nitrógeno. A continuación, con agitación a 400 rpm, la temperatura se elevó desde temperatura ambiente a 140 °C y se mantuvo a 140 °C durante 1 hora. La temperatura se elevó entonces a 180 °C y se mantuvo a 180 °C durante 3 horas, y a continuación la temperatura se elevó a 230 °C y se mantuvo a 230 °C durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara.

15 Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida y se diluyeron con aproximadamente 4,5 g de THF. La materia insoluble en THF se separó y se eliminó por filtración para preparar una muestra para el análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento. La mezcla de reacción se analizó para mostrar que se formaban siete tipos consecutivos de poli (fenileno éter éter cetona) cíclicas que tienen un número de unidades de repetición (m) de 2 a 8, y el rendimiento de la mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica fue del 8,3 %.

20 Además, la recuperación del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) de la mezcla de reacción se realizó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo de Referencia 1 para obtener un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) con un rendimiento del 8,0 %. El oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) obtenido se analizó y se encontró que la fracción en peso de la mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica en el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) era del 77 %, y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) tenía un punto de fusión de 165 °C. Además, también se encontró que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) tenía una viscosidad reducida de menos de 0,02 dl/g.

30 Además, se midió la viscosidad de la masa fundida, y la viscosidad en estado fundido a 230 °C del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) fue de 0,030 Pa·s.

(Ejemplo de Referencia 3)

35 En el presente documento, se describirá la síntesis de acuerdo con el método común para producir una poli (fenileno éter éter cetona) descrita en los Ejemplos de la patente JP 2007-506833 W.

40 A un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, tubo de entrada de nitrógeno, aparato Dean-Stark, tubo condensador y termómetro, se cargaron 22,5 g (103 mmol) de 4,4'-difluoro benzofenona, 11,0 g (100 mmol) de hidroquinona, y 49 g de difenilsulfona. La cantidad de difenilsulfona por 1,0 mol del componente del anillo de benceno en la mezcla resultante es de aproximadamente 0,16 litros. La temperatura se elevó a 140 °C bajo corriente de nitrógeno para formar una solución sustancialmente incolora. A esta temperatura, se añadieron a la misma 10,6 g (100 mmol) de carbonato de sodio anhidro y 0,28 g (2 mmol) de carbonato de potasio anhidro. La temperatura se elevó a 200 °C y se mantuvo allí durante 1 hora, se elevó a 250 °C y se mantuvo allí durante 1 hora, y a continuación se elevó a 315 °C y se mantuvo allí durante 3 horas.

45 La mezcla de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía líquida de alta resolución para mostrar que el rendimiento de la mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica a partir de hidroquinona era una cantidad traza de menos del 1 %.

50 La mezcla de reacción se dejó enfriar y se pulverizó, y el resultante se lavó con agua y acetona para eliminar las sales subproducto y la difenilsulfona. El polímero obtenido se secó en un secador de aire caliente a 120 °C para obtener el polvo.

55 Aproximadamente 1,0 g del polvo obtenido se sometió a extracción Soxhlet a una temperatura del baño de 80 °C durante 5 horas usando 100 g de cloroformo. El cloroformo se eliminó del extracto resultante usando un evaporador para obtener una pequeña cantidad de materia soluble en cloroformo. El rendimiento de la materia soluble en cloroformo recuperada de la hidroquinona utilizada en la reacción fue del 1,2 %. La materia soluble en cloroformo recuperada se analizó mediante cromatografía líquida de alta resolución y se descubrió que la materia soluble en cloroformo contenía una poli (fenileno éter éter cetona) cíclica y un oligómero lineal de poli (fenileno éter éter cetona). Este oligómero lineal de poli (fenileno éter éter cetona) es un compuesto que es difícil de separar de la poli (fenileno éter éter cetona) cíclica porque es similar a la poli (fenileno éter éter cetona) cíclica en términos de propiedades tales como la solubilidad del disolvente. Además, la mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica contenida en la materia soluble en cloroformo recuperada descrita anteriormente estaba compuesta de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica que tiene un número de unidades de repetición (m) de 4 y 5, y además, la fracción en peso de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica que tiene un número de unidades de repetición (m) de 4 era del 80 % o más. Además, el punto de fusión de la materia soluble en cloroformo recuperada era de aproximadamente 320 °C.

Además, en la extracción de Soxhlet descrita anteriormente, la materia sólida insoluble en cloroformo se sometió a secado al vacío a 70 °C durante toda la noche para obtener aproximadamente 0,98 g de materia sólida blanquecina. La materia sólida se analizó, y se confirmó que era una poli (fenileno éter éter cetona) lineal por el espectro de absorción obtenido por análisis espectroscópico infrarrojo. Además, se midió que la viscosidad reducida de esta poli

5 (fenileno éter éter cetona) lineal era de 0,75 dl/g.

Además, se midió la viscosidad de la masa fundida, y la viscosidad en estado fundido a 350 °C del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) fue de 0,15 Pa·s.

10 (Ejemplo de Referencia 4) Método para producir oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) [B3]

En el presente documento, se describirá un método para producir una poli (fenileno éter éter cetona) cíclica utilizando la poli (fenileno éter éter cetona) lineal (viscosidad reducida; 0,75 dl/g) obtenida por el método del Ejemplo de Referencia 3.

15 A un autoclave de 1 l equipado con un agitador, se cargaron 14,4 g (50 mmol) de la poli (fenileno éter éter cetona) por el método descrito en el ejemplo de referencia 3, 1,52 g (10 mmol) de fluoruro de cesio y 500 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona por 1,0 mol del componente del anillo de benceno en la mezcla resultante es de 3,33 litros.

20 A temperatura ambiente y bajo presión normal, el recipiente de reacción se selló herméticamente bajo gas nitrógeno. A continuación, con agitación a 400 rpm, la temperatura se elevó desde temperatura ambiente a 140 °C y se mantuvo a 140 °C durante 1 hora. La temperatura se elevó entonces a 180 °C y se mantuvo a 180 °C durante 3 horas, y a continuación la temperatura se elevó a 230 °C y se mantuvo a 230 °C durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara.

25 Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida y se diluyeron con aproximadamente 4,5 g de THF. La materia insoluble en THF se separó y se eliminó por filtración para preparar una muestra para el análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento. La mezcla de reacción se analizó para mostrar que se formaban siete tipos consecutivos de mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica con varias unidades de repetición (m) de 2 a 8, y el rendimiento de la mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica fue del 13,7 %. (El rendimiento de la mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica se calculó comparando la cantidad de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica formada con la cantidad de poli (fenileno éter éter cetona) utilizada en la reacción).

35 Además, la recuperación del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) de la mezcla de reacción se realizó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo de Referencia 1 para obtener un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) con un rendimiento del 13,7 %. Se encontró que la fracción en peso de la mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica en el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) obtenida era del 79 % y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) tenía un punto de fusión de 165 °C. Además, también se encontró que el oligómero de

40 poli (fenileno éter éter cetona) (B) era inferior a 0,02 dl/g.

Además, se midió la viscosidad de la masa fundida, y la viscosidad en estado fundido a 230 °C del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) fue de 0,036 Pa·s.

45 <Material de moldeo>

(Ejemplo 1)

50 El oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 1 se fundió en un baño fundido a 230 °C y se introdujo a un dispositivo de recubrimiento por beso con una bomba de engranajes. El oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se aplicó desde la máquina de recubrimiento por beso sobre un rodillo calentado a 230 °C para formar un revestimiento.

55 Las fibras de carbono "TORAYCA" (marca registrada) T700S-24K (disponible en TORAY INDUSTRIES, INC.) se pasaron en contacto con el rodillo para depositar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una cantidad dada por unidad de longitud de un haz de fibras de refuerzo (A).

60 La fibra de carbono con el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) depositado sobre la misma se pasó a través de 10 rodillos calentados a 230 °C (ϕ : 50 mm) que están dispuestos alternativamente arriba y abajo en línea recta y giran libremente con la ayuda de cojinetes, con lo que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se impregnó completamente en el haz de fibras de refuerzo (A).

65 A continuación, se fundió VICTREX "PEEK" (marca registrada) 151G (resina de poliéter éter éter cetona disponible en Victrex-MC, Inc., punto de fusión: 343 °C) como resina termoplástica (C) en un extrusor de tornillo único en 400 °C. La resina termoplástica fundida (C) se extruyó en una matriz de cruceta montada en el extremo del extrusor, y simultáneamente con ella, el compuesto obtenido se introdujo continuamente a la boquilla de la cruceta,

recubriendo el material compuesto con la resina termoplástica fundida (C). En este proceso, la velocidad de descarga de la resina termoplástica (C) se ajustó para ajustar el contenido del haz de fibras de refuerzo (A) a un valor predeterminado.

- 5 El hilo obtenido por el método descrito anteriormente se enfrió y a continuación se cortó con un cortador a una longitud de 7 mm para obtener gránulos cilíndricos (gránulos de fibra larga) que tenían una estructura de núcleo-envoltura. Los gránulos de fibras largas obtenidos no tenían pelusa debido al transporte y exhibían una buena manejabilidad.
- 10 Los gránulos de fibras largas obtenidos se secaron al vacío a 150 °C durante 5 horas o más. Los gránulos de fibras largas secos se sometieron a moldeo usando moldes para varias piezas de ensayo usando una máquina de moldeo por inyección Modelo J150EII-P fabricada por Japan Steel Works, LTD. Las condiciones fueron las siguientes: temperatura de moldeo por inyección: 400 °C, temperatura del molde: 160 °C, y tiempo de enfriamiento: 30 segundos. Después del moldeo, el artículo moldeado resultante se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas y se almacenó en un desecador a temperatura ambiente durante 3 horas, y se evaluó la pieza de ensayo seca resultante.
- 15 El ensayo de flexión del artículo moldeado obtenido se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM D790 (1997) para medir la resistencia a la flexión y el módulo de flexión bajo condiciones de ensayo de un tramo de soporte de 100 mm, que se fijó usando un accesorio de flexión de 3 puntos (indentador): 10 mm, punto de apoyo: 4 mm), y una velocidad de la cruceta de 2,8 mm/min. El probador universal "INSTRON" (marca registrada) Modelo 4201 (fabricado por INSTRON) se utilizó como probador. Para el ensayo del impacto de Izod del artículo moldeado obtenido, se realizó un ensayo de resistencia al impacto de Izod en molde de acuerdo con la norma ASTM D256 (1993). Se utilizó una pieza de ensayo con un espesor de 3,2 mm y un contenido de humedad del 0,1 % en peso o menos para medir la resistencia al impacto de Izod (J/m). Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1. Se usó el 1 % en peso o menos para medir la resistencia al impacto de Izod (J/m). Los resultados de la evaluación se muestran en la
- 20 Tabla 1.

(Ejemplo 2)

- 30 Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que se utilizó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 2. El moldeo por inyección se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando los gránulos de fibras largas obtenidos, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

35 (Ejemplo Comparativo 1)

- 40 Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se usó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 3 y por que la temperatura del baño fundido, la temperatura del rodillo y la temperatura del cojinete se modificó a 340 °C. El moldeo por inyección se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando los gránulos de fibras largas obtenidos, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo 3)

- 45 Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que se utilizó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 4. El moldeo por inyección se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando los gránulos de fibras largas obtenidos, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.
- 50

- 55 Resulta claro a partir de los resultados de los Ejemplos 1 a 3 que independientemente del método para producir un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), usando un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) que tiene un punto de fusión no superior a 270 °C, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se impregna de forma excelente en un haz de fibras de refuerzo continuo (A), y se puede producir fácilmente un material de moldeo. El artículo moldeado obtenido usando el material de moldeo resultante tenía excelentes propiedades dinámicas y calidad de aspecto.

- 60 Del Ejemplo Comparativo 1 se desprende que cuando se usa una composición de poli (fenileno éter éter cetona) que tiene un punto de fusión superior a 270 °C, la composición de poli (fenileno éter éter cetona) es difícil de fundir, dando como resultado una impregnación deficiente en un haz de fibras de refuerzo continuo (A). Además, este material de moldeo también es pobre en dispersabilidad de la fibra durante el moldeo, y se observó que el artículo moldeado obtenido usando este material de moldeo tenía defectos de apariencia.

65

(Ejemplo 4)

Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que la cantidad del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 1 se modificó al 18 % en peso y por que la cantidad de resina termoplástica (C) se modificó al 62 % en peso. El moldeo por inyección se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando los gránulos de fibras largas obtenidos, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo Comparativo 2)

Se intentó la producción de gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tienen una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que no se usaron el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y un baño fundido y por que la cantidad de la resina termoplástica (C) se modificó al 80 % en peso, pero una gran cantidad de materiales de moldeo resultaron productos defectuosos. Se intentó el moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando los gránulos de fibras largas obtenidos, pero no se pudo lograr el moldeo debido a una mala mordida en un tornillo. Las condiciones del proceso se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo Comparativo 3)

Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que la cantidad del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 1 se modificó al 30 % en peso y que la cantidad de la resina termoplástica (C) se modificó al 50 % en peso. El moldeo por inyección se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando los gránulos de fibras largas obtenidos, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

Resulta claro del Ejemplo 4 que incluso cuando la cantidad del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) es del 18 % en peso, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se impregna de forma excelente en un haz de fibras de refuerzo continuo (A), y se produce fácilmente un material de moldeo. El artículo moldeado obtenido usando el material de moldeo resultante tenía una excelente calidad de aspecto.

Resulta claro a partir del Ejemplo Comparativo 2 que cuando no se usa el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), la productividad y moldeabilidad del material de moldeo son muy pobres porque el haz de fibras de refuerzo continuo (A) está impregnado pobremente solo con la resina termoplástica de alta viscosidad (C).

Del Ejemplo Comparativo 3 se desprende que cuando la cantidad del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) es del 30 % en peso, la productividad del material de moldeo es excelente, pero el artículo moldeado obtenido usando el material de moldeo resultante tiene propiedades dinámicas muy pobres.

(Ejemplo 5)

Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que la cantidad del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 1 se modificó al 3 % en peso; la cantidad de resina termoplástica (C) se modificó al 87 % en peso; y la cantidad del haz de fibras de refuerzo (A) se modificó al 10 % en peso. El moldeo por inyección se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando los gránulos de fibras largas obtenidos, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo 6)

Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que la cantidad del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 1 se modificó al 15 % en peso; la cantidad de resina termoplástica (C) se modificó al 55 % en peso; y la cantidad del haz de fibras de refuerzo (A) se modificó al 30 % en peso. El moldeo por inyección se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando los gránulos de fibras largas obtenidos, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

Resulta claro a partir de los Ejemplos 5 y 6 que usando un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) que tiene un punto de fusión no superior a 270 °C, incluso cuando el contenido de fibra de los materiales de moldeo es del 10 % en peso y del 30 % en peso, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se impregna de manera excelente en un haz de fibras de refuerzo continuo (A); la productividad del material de moldeo es excelente; y puede producirse fácilmente un material de moldeo. El artículo moldeado obtenido usando el material de moldeo resultante tenía excelentes propiedades dinámicas y calidad de aspecto.

(Ejemplo 7)

5 Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que "AMILAN" (marca registrada) CM3001 (resina de nylon 66 disponible en TORAY INDUSTRIES, INC., Punto de fusión: 265 °C) se usó como resina termoplástica (C) en lugar de poli (fenileno éter éter cetona) y por que la temperatura de extrusión de la resina termoplástica (C) durante la producción de un material de moldeo fue de 280 °C. El moldeo por inyección se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que usando los gránulos de fibras largas obtenidos, la temperatura de moldeo por inyección y la temperatura del molde se modificó a 300 °C y 80 °C, respectivamente, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo 8)

15 Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se usó "TORELINA" (marca registrada) A900 (resina de sulfuro de polifenileno disponible en TORAY INDUSTRIES, INC., Punto de fusión: 278 °C) como resina termoplástica (C) en lugar de poli (fenileno éter éter cetona) y por que la temperatura de extrusión de la resina termoplástica (C) durante la producción de un material de moldeo fue de 330 °C. El moldeo por inyección se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que usando los gránulos de fibras largas obtenidos, la temperatura de moldeo por inyección y la temperatura del molde se modificó a 320 °C y 150 °C, respectivamente, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

25 Resulta claro a partir de los Ejemplos 7 y 8 que usando un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) que tiene un punto de fusión no superior a 270 °C, la temperatura de moldeo del material de moldeo resultante puede reducirse, lo que permite resinas distintas de la resina de poli (fenileno éter éter cetona), tales como la resina de nylon 66 y la resina de PPS, que se seleccionarán como resina termoplástica (C). El material de moldeo obtenido era excelente en la dispersabilidad de la fibra durante el moldeo y tenía excelentes propiedades dinámicas y calidad de aspecto.

30 (Ejemplo 9)

35 Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que se añadió fluoruro de cesio como catalizador de polimerización (D) a un baño fundido en una cantidad del 5 % molar basado en la unidad de repetición de la fórmula: $-(O-Ph-O-Ph-CO-Ph)-$, que es una unidad estructural principal del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 1. El moldeo por inyección se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando los gránulos de fibras largas obtenidos, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

40 Resulta claro del Ejemplo 9 que usando un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) que tiene un punto de fusión no superior a 270 °C y añadiendo un catalizador de polimerización (D) al material de moldeo de la presente invención, el artículo moldeado obtenido usando el material de moldeo resultante tiene excelentes propiedades dinámicas y calidad de aspecto.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
(Composición)									
Componente (A): fibra de carbono	20	20	20	20	10	30	20	20	20
Componente (B): Oligómero de poli (fenileno éter éter cetona)	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo de Referencia 2	Ejemplo de Referencia 4	Ejemplo de Referencia 1					
	5	5	5	19	3	15	5	5	5
Componente (C): resina termoplástica	PEEK 75	PEEK 75	PEEK 75	PEEK 62	PEEK 87	PEEK 55	Nylon 75	PPS 75	PEEK 75
Componente (D): catalizador de polimerización	-	-	-	-	-	-	-	-	CsF 5
(Condiciones del proceso)									
Temperatura del baño fundido	230	230	230	230	230	230	230	230	230
Temperatura del rodillo	230	230	230	230	230	230	230	230	230
Temperatura del colinete	230	230	230	230	230	230	230	230	230
Temperatura de extrusión	400	400	400	400	400	400	280	330	400
Temperatura de moldeo por inyección	400	400	400	400	400	400	300	320	400
Temperatura del moldeo	160	160	160	160	160	160	80	150	160
(Productividad del material de moldeo)									
Evaluación de la productividad del material de moldeo	buena	mala	buena						
(Propiedades del artículo moldeado)									
Longitud de fibra promedio	0,50	0,40	0,45	0,55	0,60	0,40	0,50	0,50	0,45
Longitud de fibra promedio en peso	0,70	0,55	0,60	0,75	0,75	0,60	0,65	0,65	0,60
Densidad	1,37	1,36	1,37	1,37	1,34	1,41	1,23	1,41	1,37
Módulo de flexión	15	15	15	15	10	20	14	16	15
Resistencia a la flexión	260	235	260	220	200	330	320	240	265
Impacto Izod	120	95	120	110	90	140	100	85	120
Evaluación de la aparición	excelente	regular	excelente	excelente	excelente	excelente	bueno	bueno	excelente

(Ejemplo 10)

Al oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 1, se le añadió fluoruro de cesio como catalizador de polimerización (D) en una cantidad del 5 % molar basada en la unidad de repetición de la fórmula: $-(O-Ph)-O-Ph-CO-Ph-$, que es una unidad estructural principal del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), y la mezcla resultante se fundió en un baño fundido a 230 °C para obtener una mezcla fundida. La mezcla fundida obtenida se introdujo a un recubrimiento por beso con una bomba de engranajes. La mezcla fundida se aplicó desde el recubrimiento por beso sobre un rodillo calentado a 230 °C para formar un revestimiento.

Las fibras de carbono "TORAYCA" (marca registrada) T700S-24K (disponible en TORAY INDUSTRIES, INC.) se pasaron en contacto con el rodillo para obtener un compuesto sobre el cual se depositó la mezcla fundida en una cantidad dada por unidad de longitud de un haz de fibras de refuerzo (A).

El material compuesto se introdujo a un horno calentado a 300 °C, pasado a través de 10 rodillos (ϕ : 50 mm) dispuestos alternativamente arriba y abajo en línea recta y girando libremente con la ayuda de cojinetes, y pasando a través de 10 barras de rodillo (ϕ : 200 mm) colocadas en el horno en un patrón de zigzag más de una vez en bucles. De esa manera, se dedicó 30 minutos en total para convertir el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B') mientras se impregnaba completamente en un haz de fibras de refuerzo (A).

A continuación, se fundió VICTREX "PEEK" (marca registrada) 151G (resina de poliéter éter éter cetona disponible en Victrex-MC, Inc., punto de fusión: 343 °C) como resina termoplástica (C) en un extrusor de tornillo único a 400 °C. La resina termoplástica fundida (C) se extruyó en una matriz de cruceta montada en el extremo del extrusor, y simultáneamente con ella, el compuesto obtenido se introdujo continuamente a la boquilla de la cruceta, recubriendo el material compuesto con la resina termoplástica fundida (C). En este proceso, la velocidad de descarga de la resina termoplástica (C) se ajustó para ajustar el contenido del haz de fibras de refuerzo (A) a un valor predeterminado.

El hilo obtenido por el método descrito anteriormente se enfrió y a continuación se cortó con un cortador a una longitud de 7 mm para obtener gránulos cilíndricos (gránulos de fibra larga) que tenían una estructura de núcleo-envoltura. Los gránulos de fibras largas obtenidos no tenían pelusa debido al transporte y exhibían una buena manejabilidad.

A partir de los gránulos de fibras largas obtenidos, se retiró el revestimiento de la resina termoplástica (C) y se eliminaron adicionalmente las fibras de refuerzo (A), separando así la poli (fenileno éter éter cetona) (B'). La poli (fenileno éter éter cetona) (B') obtenida en el presente documento se sometió a medición del punto de fusión y medición de la viscosidad.

Los gránulos de fibras largas obtenidos se secaron al vacío a 150 °C durante 5 horas o más. Los gránulos de fibras largas secos se sometieron a moldeo usando moldes para varias piezas de ensayo usando una máquina de moldeo por inyección Modelo J150EII-P fabricada por Japan Steel Works, LTD. Las condiciones fueron las siguientes: temperatura de moldeo por inyección: 400 °C, temperatura del molde: 160 °C, y tiempo de enfriamiento: 30 segundos. Después del moldeo, el artículo moldeado resultante se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas y se almacenó en un desecador a temperatura ambiente durante 3 horas, y se evaluó la pieza de ensayo seca resultante.

El ensayo de flexión del artículo moldeado obtenido se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM D790 (1997) para medir la resistencia a la flexión y el módulo de flexión bajo condiciones de ensayo de un tramo de soporte de 100 mm, que se fijó usando un accesorio de flexión de 3 puntos (indentador): 10 mm, punto de apoyo: 4 mm), y una velocidad de la cruceta de 2,8 mm/min. El probador universal "INSTRON" (marca registrada) Modelo 4201 (fabricado por INSTRON) se utilizó como probador. Para el ensayo de impacto de Izod del artículo moldeado obtenido, se realizó un ensayo de resistencia al impacto de Izod en molde de acuerdo con la norma ASTM D256 (1993). Se utilizó una pieza de ensayo con un espesor de 3,2 mm y un contenido de humedad del 0,1 % en peso o menos para medir la resistencia al impacto de Izod (J/m). Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo 11)

Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto por que se utilizó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 2. Utilizando los gránulos de fibras largas obtenidos, la poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó de la misma manera que en el Ejemplo 10 y se sometió a medición del punto de fusión y medición de la viscosidad. Usando los gránulos de fibras largas obtenidos, se llevó a cabo el moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 10, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

65

(Ejemplo Comparativo 4)

Se intentó la producción de gránulos cilíndricos (gránulos de fibra larga) que tienen una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto por que se utilizó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 3 y por que la temperatura del baño fundido, la temperatura del rodillo y la temperatura del horno se modificó al 350 °C, pero una gran cantidad de materiales de moldeo resultaron productos defectuosos. Esto fue debido a que la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B') se desarrolló en el baño fundido y se hizo difícil la impregnación en un haz de fibras de refuerzo continuo (A). Usando los gránulos de fibras largas obtenidos, la poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó de la misma manera que en el Ejemplo 10 y se sometió a medición del punto de fusión y de la viscosidad. Se intentó el moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 10 usando los gránulos de fibras largas obtenidos, pero no se pudo lograr el moldeo debido a una mala mordida en un tornillo. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo 12)

Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto por que se utilizó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 4. Utilizando los gránulos de fibras largas obtenidos, la poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó de la misma manera que en el Ejemplo 10 y se sometió a medición del punto de fusión y medición de la viscosidad. Usando los gránulos de fibras largas obtenidos, se llevó a cabo el moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 10, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

A partir de los resultados de los Ejemplos 10 a 12, queda claro que independientemente del método para producir un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), usando un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) que tiene un punto de fusión no superior a 270 °C, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se impregna de forma excelente en un haz de fibras de refuerzo continuo (A), y se puede producir fácilmente un material de moldeo. En el material de moldeo obtenido, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se polimerizó en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'), y el artículo moldeado obtenido usando este material de moldeo tenía excelentes propiedades dinámicas.

Del Ejemplo Comparativo 4 se desprende que cuando se usa una composición de poli (fenileno éter éter cetona) que tiene un punto de fusión superior a 270 °C, es necesario fijar una temperatura alta del proceso y polimerización de la composición de poli (fenileno éter éter cetona) prosigue en el baño fundido, dando como resultado una impregnación significativamente reducida en el haz de fibras de refuerzo (A). Resulta claro que este material de moldeo no solo es significativamente inferior en términos de productividad y moldeabilidad, sino también inferior en términos de eficiencia económica porque es necesario fijar un alto nivel de temperatura en el proceso.

(Ejemplo 13)

Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto por que la cantidad del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 1 se modificó al 18 % en peso y por que la cantidad de resina termoplástica (C) se modificó al 62 % en peso. Utilizando los gránulos de fibras largas obtenidos, la poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó de la misma manera que en el Ejemplo 10 y se sometió a medición del punto de fusión y medición de la viscosidad. Usando los gránulos de fibras largas obtenidos, se llevó a cabo el moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 10, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo 14)

Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto por que la cantidad del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 1 se modificó al 30 % en peso y por que la cantidad de la resina termoplástica (C) se modificó al 50 % en peso. Utilizando los gránulos de fibras largas obtenidos, la poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó de la misma manera que en el Ejemplo 10 y se sometió a medición del punto de fusión y medición de la viscosidad. Usando los gránulos de fibras largas obtenidos, se llevó a cabo el moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 10, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo Comparativo 5)

Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto por que no se usó fluoruro de cesio que sirviera como catalizador de polimerización (D). Utilizando los gránulos de fibras largas obtenidos, la poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó de la misma manera que en el Ejemplo 10 y se sometió a medición del punto de fusión y medición de la viscosidad.

Usando los gránulos de fibras largas obtenidos, se llevó a cabo el moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 10, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

5 (Ejemplo Comparativo 6)

10 Se intentó la producción de gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto por que no se usó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), el fluoruro de cesio que sirve como catalizador de polimerización (D), y un baño fundido y la cantidad de resina termoplástica (C) se modificó al 80 % en peso, pero una gran cantidad de materiales de moldeo resultaron productos defectuosos. Se intentó el moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 10 usando los gránulos de fibras largas obtenidos, pero el moldeo no se pudo lograr debido a una mala mordida en un tornillo. Las condiciones del proceso se muestran en la Tabla 2.

15 Resulta claro a partir de los Ejemplos 13 y 14 que incluso cuando las cantidades del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) es del 18 % en peso y del 30 % en peso, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se impregna excelentemente en un haz de fibras de refuerzo continuo (A), y se produce fácilmente un material de moldeo. En el material de moldeo obtenido, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se polimerizó en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'), y el artículo moldeado obtenido usando este material de moldeo tenía excelentes propiedades dinámicas.

20 La comparación entre el Ejemplo Comparativo 5 y el Ejemplo 14 revela lo siguiente. Resulta claro que en el Ejemplo Comparativo 5, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) no se polimeriza en una poli (fenileno éter éter cetona) (B') en el material de moldeo obtenido porque no se usa fluoruro de cesio que sirva como catalizador de polimerización (D). Además, resulta claro que el Ejemplo Comparativo 5 es significativamente inferior al Ejemplo 14 en propiedades dinámicas.

25 Del Ejemplo Comparativo 6 se desprende que cuando no se usan el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y el catalizador de polimerización (D), la productividad y moldeabilidad del material de moldeo son muy pobres debido a que el haz de fibras de refuerzo continuo (A) está poco impregnado solo con la resina termoplástica de alta viscosidad (C).

(Ejemplo 15)

35 Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto por que la temperatura del horno se modificó al 350 °C y por que el tiempo en el horno se modificó a 10 minutos. Utilizando los gránulos de fibras largas obtenidos, la poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó de la misma manera que en el Ejemplo 10 y se sometió a medición del punto de fusión y medición de la viscosidad. Usando los gránulos de fibras largas obtenidos, se llevó a cabo el moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 10, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo 16)

45 Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 10 excepto por que la temperatura del horno se modificó a 400 °C y que el tiempo en el horno se modificó a 10 minutos. Utilizando los gránulos de fibras largas obtenidos, la poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó de la misma manera que en el Ejemplo 10 y se sometió a medición del punto de fusión y medición de la viscosidad. Usando los gránulos de fibras largas obtenidos, se llevó a cabo el moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 10, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

50 Resulta claro a partir de los Ejemplos 15 y 16 que incluso cuando las temperaturas del horno son de 350 °C y 400 °C, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se impregna de forma excelente en un haz de fibras de refuerzo continuo (A), y se produce fácilmente un material de moldeo. En el material de moldeo obtenido, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se polimerizó en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'), y el artículo moldeado obtenido usando este material de moldeo tenía excelentes propiedades dinámicas. Además, la poli (fenileno éter éter cetona) (B') en el material de moldeo producido en estas condiciones tenía una entalpía de fusión inferior a 40 kJ/g, que era equivalente a la de la poli (fenileno éter éter cetona) conocida.

60 (Ejemplo 17)

65 Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto por que la cantidad del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 1 se modificó al 3 % en peso; la cantidad de resina termoplástica (C) se modificó al 87 % en peso; y la cantidad del haz de fibras de refuerzo (A) se modificó al 10 % en peso. Utilizando los

gránulos de fibras largas obtenidos, la poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó de la misma manera que en el Ejemplo 10 y se sometió a medición del punto de fusión y medición de la viscosidad. Usando los gránulos de fibras largas obtenidos, se llevó a cabo el moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 10, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

5 (Ejemplo 18)

10 Se prepararon gránulos cilíndricos (gránulos de fibras largas) que tenían una estructura de núcleo-envoltura de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto por que la cantidad del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 1 se modificó al 15 % en peso; la cantidad de resina termoplástica (C) se modificó al 55 % en peso; y la cantidad del haz de fibras de refuerzo (A) se modificó al 30 % en peso. Utilizando los gránulos de fibras largas obtenidos, la poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó de la misma manera que en el Ejemplo 10 y se sometió a medición del punto de fusión y medición de la viscosidad. Usando los gránulos de fibras largas obtenidos, se llevó a cabo el moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 10, y se llevaron a cabo las evaluaciones. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

15 Resulta claro a partir de los Ejemplos 17 y 18 que incluso cuando el contenido de fibra de los materiales de moldeo es del 10 % en peso y del 30 % en peso, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se impregna de forma excelente en un haz de fibras de refuerzo continuo (A), y se produce fácilmente un material de moldeo. En el material de moldeo obtenido, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se polimerizó en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'), y el artículo moldeado obtenido usando este material de moldeo tenía excelentes propiedades dinámicas.

Tabla 2

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18
(Composición)												
Componente (A): fibra de carbono	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	10	30
Componente (B): Oligómero de poli (fenileno éter éter cetona)	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo de Referencia 2	Ejemplo de Referencia 3	Ejemplo de Referencia 4	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo de Referencia 1	-	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo de Referencia 1
Componente (C): resina termoplástico	5	5	5	5	18	30	30	-	5	5	3	15
Componente (D): Catalizador de polimerización	PEEK 75	PEEK 75	PEEK 75	PEEK 75	PEEK 62	PEEK 50	PEEK 50	PEEK 80	PEEK 75	PEEK 75	PEEK 87	PEEK 55
(Propiedades de la poli (fenileno éter éter cetona) (B'))	CsF 5	CsF 5	CsF 5	CsF 5	CsF 5	CsF 5	-	-	CsF 5	CsF 5	CsF 5	CsF 5
Punto de fusión	347	349	334	349	348	350	278	-	332	330	347	347
Entalpia de fusión	54	51	30	53	55	56	-	-	38	36	54	54
Viscosidad reducida	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	-	-	0,6	0,7	0,5	0,5
(Condiciones del proceso)												
Temperatura del baño de vapor	230	230	350	230	230	230	230	-	230	230	230	230
Temperatura del rodillo	230	230	350	230	230	230	230	230	230	230	230	230
Temperatura del horno	300	300	350	300	300	300	300	230	350	400	300	300
Tiempo de residencia del horno	30	30	30	30	30	30	30	30	10	10	30	30
Temperatura de extrusión	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
Temperatura de moldeo por inyección	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
Temperatura del molde	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
(Productividad del material moldeado)												
Evaluación de la productividad del material de moldeo	buena	buena	mala	buena	buena	buena	buena	mala	regular	regular	buena	buena
(Propiedades del artículo moldeado)												
Longitud de fibra promedio	0,45	0,45	-	0,40	0,45	0,45	0,55	-	0,40	0,40	0,60	0,40
Longitud de fibra promedio en peso	0,65	0,60	-	0,65	0,65	0,65	0,75	-	0,60	0,55	0,75	0,55

(Ejemplo 19)

Al oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 1, se le añadió fluoruro de cesio como catalizador de polimerización (D) en una cantidad del 5 % molar basada en la unidad de repetición de la fórmula: $-(O-Ph)-O-Ph-CO-Ph-$, que es una unidad estructural principal del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), y la mezcla resultante se fundió en un baño fundido a 230 °C para obtener una mezcla fundida. Utilizando un dispositivo de recubrimiento con cuchilla, la mezcla fundida se aplicó para liberar papel a un espesor dado a 230 °C para producir una película de resina.

A continuación, se laminaron dos películas de resina sobre ambas superficies de fibras de carbono "TORAYCA" (marca registrada) T700S-24K (disponible en TORAY INDUSTRIES, INC.), que se dispusieron unidireccionalmente en forma de lámina, y utilizando rodillos calentados a 230 °C, las fibras de carbono se impregnaron con la mezcla fundida aplicando una presión de rodillo de 0,2 MPa para preparar un preimpregnado unidireccional. El preimpregnado unidireccional obtenido se cortó a un tamaño predeterminado, y se llevaron a cabo la evaluación del contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A'), la evaluación de la tasa de impregnación del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y la evaluación de la caída propiedad de un material de moldeo.

Los preimpregnados unidireccionales obtenidos se alinearon en la dirección de la fibra y se laminaron de manera que un artículo moldeado tiene un espesor de $2 \pm 0,4$ mm y a continuación se prensaron en caliente usando una máquina de moldeo por prensado a una temperatura de la superficie del molde de 300 °C bajo una presión de moldeo de 0,5 MPa durante un tiempo de calentamiento de 30 minutos para convertir el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'). Poco después del prensado en caliente, se abrió la máquina de moldeo por prensado, y el artículo moldeado se desmoldeó para obtener una placa laminada usando el material de moldeo de la presente invención. La poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó físicamente de la placa laminada obtenida en el presente documento y se sometió a la medición del punto de fusión, la medición de la entalpía de fusión y la medición de la viscosidad. Además, la placa laminada obtenida se cortó a un tamaño predeterminado y se sometió a un ensayo de flexión y a la evaluación de la fracción hueca del artículo moldeado. En el ensayo de flexión del artículo moldeado, los materiales de moldeo se laminaron en alineación unidireccional en la dirección de la fibra, y se cortó una pieza de ensayo que tenía un tamaño de acuerdo con la norma JIS K 7074-1988 del artículo moldeado que tenía un espesor de $2 \pm 0,4$ mm con la dirección del eje de la fibra como el lado largo. El probador universal "INSTRON" (marca registrada) modelo 4201 (fabricado por INSTRON) se usó como probador, y se realizó un ensayo de flexión de 3 puntos para determinar el módulo de flexión a 0° y la resistencia a la flexión a 0°. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

(Ejemplo 20)

Se preparó un material preimpregnado unidireccional de la misma manera que en el Ejemplo 19, excepto por que se usó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 2. Usando el preimpregnado unidireccional obtenido, se llevaron a cabo las evaluaciones del material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 19.

Usando el preimpregnado unidireccional obtenido, se llevó a cabo el moldeo por prensado de la misma manera que en el Ejemplo 19, y se evaluó la placa laminada obtenida. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

(Ejemplo Comparativo 7)

Se intentó la producción de un material preimpregnado unidireccional de la misma manera que en el Ejemplo 19, excepto por que se usó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 3; la temperatura de fusión de la resina, la temperatura de formación de la película y la temperatura de impregnación de la fibra se modificó a 350 °C; y la presión del rodillo para la impregnación de la fibra se modificó a 0,5 MPa, pero la resina no se impregnó en el sustrato de fibra de refuerzo (A'). Esto fue debido a la alta temperatura del proceso, la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B') prosiguió, y la impregnación en el sustrato de fibra de refuerzo (A') se volvió difícil. Usando el preimpregnado unidireccional obtenido, se llevaron a cabo las evaluaciones del material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 19.

El moldeo por prensado se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 19, excepto por que el preimpregnado unidireccional obtenido se prensó en caliente a una temperatura de la superficie del molde de 400 °C y a continuación el molde se enfrió a 150 °C a 10 °C/min antes de desmoldear un artículo moldeado. Se evaluó la placa laminada obtenida. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

(Ejemplo 21)

Se preparó un material preimpregnado unidireccional de la misma manera que en el Ejemplo 19, excepto por que se usó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 4. Usando el

preimpregnado unidireccional obtenido, se llevaron a cabo las evaluaciones del material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 19.

5 Usando el preimpregnado unidireccional obtenido, se llevó a cabo el moldeo por prensado de la misma manera que en el Ejemplo 19, y se evaluó la placa laminada obtenida. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

10 Resulta claro a partir de los resultados de los Ejemplos 19 a 21 que independientemente del método para producir un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), usando un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) que tiene un punto de fusión no superior a 270 °C, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se impregna de forma excelente en un sustrato de fibra de refuerzo (A') y se puede producir fácilmente un material de moldeo. En el material de moldeo obtenido, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se polimerizó en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'), y el artículo moldeado obtenido usando este material de moldeo tenía excelentes propiedades dinámicas.

15 Del Ejemplo Comparativo 7 se desprende que cuando se usa una composición de poli (fenileno éter éter cetona) que tiene un punto de fusión superior a 270 °C, es necesario ajustar la temperatura del proceso a un nivel elevado y la polimerización de la composición de poli (fenileno éter éter cetona) prosigue en el baño fundido o similar, dando como resultado una impregnación significativamente reducida en el sustrato de fibra de refuerzo (A'). Además, resulta claro que, dado que es necesario fijar un alto nivel de temperatura del proceso, este material de moldeo es inferior en términos de eficiencia económica, y el artículo moldeado resultante también tiene propiedades dinámicas pobres.

(Ejemplo Comparativo 8)

25 Se preparó un material preimpregnado unidireccional de la misma manera que en el Ejemplo 19, excepto por que no se usó fluoruro de cesio que sirva como catalizador de polimerización (D). Usando el preimpregnado unidireccional obtenido, se llevaron a cabo las evaluaciones del material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 19.

30 El moldeo por prensado se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 19, excepto por que el preimpregnado unidireccional obtenido se prensó en caliente con una máquina de prensado y a continuación el molde se enfrió a 150 °C a 10 °C/min antes de desmoldear un artículo moldeado. La placa laminada obtenida se sometió a medición del punto de fusión, y se encontró que el punto de fusión permaneció tan bajo como 276 °C. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

35 Del Ejemplo Comparativo 8 se desprende que en el material de moldeo al que no se le añade un catalizador de polimerización (D), no prosigue la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B') durante el moldeo.

40 (Ejemplo Comparativo 9)

45 Se intentó la producción de una preimpregnación unidireccional de la misma manera que en el Ejemplo 19, excepto por que se usó VICTREX "PEEK" (marca registrada) 151G (resina de poliéter éter cetona disponible en Victrex-MC, Inc., punto de fusión: 343 °C) en lugar del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B); la temperatura de fusión de la resina, la temperatura de formación de la película y la temperatura de impregnación de la fibra se modificaron a 400 °C; y la presión del rodillo para la impregnación de la fibra se modificó a 0,5 MPa, pero la resina era altamente viscosa y no se impregnó en el sustrato de fibra de refuerzo (A'). Usando el preimpregnado unidireccional obtenido, se llevaron a cabo las evaluaciones del material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 19.

50 El preimpregnado unidireccional obtenido se moldeó a presión de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 7, y se evaluó la placa laminada obtenida. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

55 Resulta claro a partir del Ejemplo Comparativo 9 que cuando se usa una resina de poliéter éter cetona de alto peso molecular, la impregnación en un sustrato de fibra de refuerzo (A') es difícil, y la productividad del material de moldeo es pobre. Resulta claro que, dado que es necesario fijar una temperatura del proceso elevada, este material de moldeo es inferior en términos de eficacia económica, y el artículo moldeado resultante también tiene propiedades dinámicas pobres.

60 (Ejemplo 22)

Se preparó una preimpregnación unidireccional de la misma manera que en el Ejemplo 19, y se llevaron a cabo las evaluaciones del material de moldeo.

65 El moldeo por prensado se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 19, excepto por que el preimpregnado unidireccional obtenido se prensó en caliente a una temperatura de la superficie del molde de 350 °C

durante un tiempo de calentamiento de 10 minutos y a continuación el molde se enfrió a 150 °C a 10 °C/min antes de desmoldear un artículo moldeado. Se evaluó la placa laminada obtenida. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

5 (Ejemplo 23)

Se preparó una preimpregnación unidireccional de la misma manera que en el Ejemplo 19, y se llevaron a cabo las evaluaciones del material de moldeo.

10 El moldeo por prensado se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 19, excepto por que el preimpregnado unidireccional obtenido se prensó en caliente a una temperatura de la superficie del molde de 400 °C durante un tiempo de calentamiento de 10 minutos y a continuación el molde se enfrió a 150 °C a 10 °C/min antes de desmoldear un artículo moldeado. Se evaluó la placa laminada obtenida. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

15 Los Ejemplos 22 y 23 muestran que los artículos moldeados obtenidos mediante el método de moldeo en el que el moldeo se lleva a cabo a temperaturas de la superficie del molde de 350 °C y 400 °C y los artículos moldeados que se desmoldean después de enfriar el molde tenían excelentes propiedades dinámicas. También en estos artículos moldeados, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se polimerizó en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'). Además, la poli (fenileno éter éter cetona) (B') en el material de moldeo producido en estas condiciones tenía una entalpía de fusión inferior a 40 kJ/g, que era equivalente a la de la poli (fenileno éter éter cetona) conocida.

(Ejemplo 24)

25 Se preparó un material preimpregnado unidireccional de la misma manera que en el Ejemplo 19, excepto por que el suministro de materias primas se ajustó de manera tal que el contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') fue del 76 % en peso. Usando el preimpregnado unidireccional obtenido, se llevaron a cabo las evaluaciones del material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 19.

30 Usando el preimpregnado unidireccional obtenido, se llevó a cabo el moldeo por prensado de la misma manera que en el Ejemplo 19, y se evaluó la placa laminada obtenida. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

35 Resulta claro a partir del Ejemplo 24 que incluso cuando el contenido de las fibras de refuerzo (A) es del 76 % en peso, la productividad del material de moldeo es excelente, y el artículo moldeado resultante tiene excelentes propiedades dinámicas.

(Ejemplo 25)

40 Al oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 1, se le añadió fluoruro de cesio como catalizador de polimerización (D) en una cantidad del 5 % molar basado en la unidad de repetición de la fórmula: $-(O-Ph-O-Ph-CO-Ph)-$, que es una unidad estructural principal del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), y la mezcla resultante se fundió en un baño fundido a 230 °C para obtener una mezcla fundida. Utilizando un dispositivo de recubrimiento con cuchilla, la mezcla fundida se aplicó para liberar papel a un espesor dado a 230 °C para producir una película de resina.

50 A continuación, se laminaron dos películas de resina sobre ambas superficies de fibras de carbono "TORAYCA" (marca registrada) T700S-24K (disponible en TORAY INDUSTRIES, INC.), que se dispusieron unidireccionalmente en forma de lámina, y utilizando rodillos calentados a 230 °C, las fibras de carbono se impregnaron con la mezcla fundida a una presión de rodillo de 0 MPa para preparar un preimpregnado unidireccional. El material preimpregnado unidireccional obtenido se cortó a un tamaño predeterminado, y se llevaron a cabo la evaluación del contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A'), la evaluación de la tasa de impregnación del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y la evaluación de la propiedad de drapeado de un material de moldeo.

55 Los preimpregnados unidireccionales obtenidos se alinearon en la dirección de la fibra y se laminaron de manera que un artículo moldeado tiene un espesor de $2 \pm 0,4$ mm y a continuación se prensaron en caliente usando una máquina de moldeo por prensado a una temperatura de la superficie del molde de 300 °C bajo una presión de moldeo de 0,5 MPa durante un tiempo de calentamiento de 30 minutos para convertir el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'). Poco después del prensado en caliente, se abrió la máquina de moldeo por prensado, y el artículo moldeado se desmoldeó para obtener una placa laminada usando el material de moldeo de la presente invención. La poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó físicamente de la placa laminada obtenida en el presente documento y se sometió a la medición del punto de fusión, la medición de la entalpía de fusión y la medición de la viscosidad. Además, la placa laminada obtenida se sometió a un ensayo de flexión de acuerdo con la norma JIS K 7074-1988 y la evaluación de la fracción hueca del artículo moldeado. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

(Ejemplo 26)

Se preparó una preimpregnación unidireccional de la misma manera que en el Ejemplo 25, y se llevaron a cabo las evaluaciones del material de moldeo.

5 El moldeo por prensado Se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 25, excepto por que el preimpregnado unidireccional obtenido se prensó en caliente a una temperatura de la superficie del molde de 400 °C durante un tiempo de calentamiento de 10 minutos y a continuación el molde se enfrió a 150 °C a 10 °C/min antes de desmoldear un artículo moldeado. Se evaluó la placa laminada obtenida. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

(Ejemplo Comparativo 10)

15 Se preparó una preimpregnación unidireccional de la misma manera que en el Ejemplo 25, y se llevaron a cabo las evaluaciones del material de moldeo.

20 El preimpregnado unidireccional obtenido se moldeó a presión de la misma manera que en el Ejemplo 25, excepto por que la temperatura de la superficie del molde se modificó al 400 °C y el tiempo de calentamiento se modificó a los 10 minutos. Sin embargo, la laminación se despegó al desmoldear, y no se pudo obtener un artículo moldeado seguro.

25 Los Ejemplos 25 y 26 muestran que los materiales de moldeo que tienen una tasa de impregnación del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) del 20 % a menos del 80 % tenían una propiedad de drapeado excelente; el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se polimerizó en una poli (fenileno éter éter cetona) (B') en el material de moldeo obtenido; y el artículo moldeado obtenido usando este material de moldeo tiene excelentes propiedades dinámicas.

30 Se puede observar a partir del Ejemplo Comparativo 10 que cuando el moldeo se lleva a cabo a una temperatura de la superficie del molde de 400 °C y se desmoldea un artículo moldeado sin enfriar el molde, la laminación se despega, y no se puede obtener un artículo moldeado seguro.

[Tabla 3]

	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 7	Ejemplo 21	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 10
(Composición)												
Componente (B): oligómero de poli (fenileno éter éter cetona)	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo de Referencia 2	Ejemplo de Referencia 3	Ejemplo de Referencia 4	Ejemplo de Referencia 1	PEEK de alto peso molecular	Ejemplo de Referencia 1					
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Componente (D): Catalizador de polimerización	CsF 5	CsF 5	CsF 5	CsF 5	-	-	CsF 5					
(Condiciones de producción de material de molde)												
Temperatura de fusión de la resina	230	230	350	230	230	400	230	230	230	230	230	230
Temperatura de formación de la película	230	230	350	230	230	400	230	230	230	230	230	230
Temperatura de impregnación de fibra	230	230	350	230	230	400	230	230	230	230	230	230
Presión del rodillo de impregnación de fibra	0,2	0,2	0,5	0,2	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	0	0	0
(Propiedades del material de molde)												
Contenido del componente (A)	64	64	64	64	64	64	64	64	76	64	64	64
Tasa de impregnación del componente (B)	buena	buena	mala	buena	buena	mala	buena	buena	buena	regular	regular	regular
Propiedad de drapeado	regular	regular	buena	regular	regular	buena	regular	regular	mala	excelente	excelente	excelente
(Condiciones de moldeo usando el material de molde)												
Temperatura de la superficie del molde	300	300	400	300	300	400	350	400	300	300	400	400
Presión de moldeo	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tiempo de calentamiento	30	30	30	30	30	30	1,0	10	30	30	10	10
Tiempo de enfriamiento del molde	-	-	25	-	15	25	20	25	-	-	25	-

(Ejemplo 27)

Se describirá un método para producir un material de moldeo con referencia al aparato mostrado en la FIG. 13. La configuración del aparato utilizada en este método de producción se define como (E1).

5 Etapa (I): una pluralidad de fibras de carbono "TORAYCA" (marca registrada) T700S-12K (disponible en TORAY INDUSTRIES, INC.) se alinean a una anchura de 100 mm de manera que los espacios en un haz de fibras de refuerzo son de 1 a 5 mm y se introduce a una línea de producción. El haz de fibras de refuerzo se coloca sobre una barra de rodillo 11, se dispone en forma de una lámina, se introduce a un baño de impregnación 12, se pasa a través de rodillos giratorios 13 en el baño de impregnación, se pasa a través de un horno de secado por aire caliente 14, se pasa a través de una prensa de doble cinta 15, una cámara de calentamiento 25, y un rodillo caliente 27 en el orden mencionado, y se recoge aplicando una tensión con un rodillo de agarre 16. La velocidad de recogida se fija en 3 m/min, y después de estabilizar la operación, el haz de fibras de refuerzo se calienta a 150 °C con un calentador infrarrojo 17 para precalentar.

15 Etapa (II): El oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 1 con una cantidad dada de un catalizador de polimerización (D) añadido se convirtió en una dispersión, que se introdujo a un baño de impregnación mediante una bomba 18. Mediante la inmersión de los rodillos giratorios en la dispersión, el haz de fibras de refuerzo se provee del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y el catalizador de polimerización (D). Para la cantidad del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y el catalizador de polimerización (D) depositada a través de la inmersión, el tiempo para sumergir el haz de fibras de refuerzo se ajusta de manera que el contenido de fibra en peso (Wf) es del 64 %. Además, se eliminó el 90 % o más de humedad del haz de fibras de refuerzo ajustando la temperatura en el horno de secado de aire caliente 14 a 140 °C para obtener un compuesto del sustrato de fibra de refuerzo (A'), el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y el catalizador de polimerización (D).

30 Utilizando la prensa de doble cinta que tiene una longitud de 4 m en la dirección de la línea bajo unas condiciones de temperatura de 230 °C y una presión de 3 MPa, el material compuesto se pasó a su través mientras se presó en caliente para impregnar con calor el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en el sustrato de fibra de refuerzo (A'), obteniendo así un cuerpo impregnado que comprende el sustrato de fibra de refuerzo (A'), el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y el catalizador de polimerización (D). En este momento, se purgó nitrógeno a través de un orificio de entrada 20 de una cámara 19 que aloja la prensa de doble cinta para ajustar la concentración de oxígeno en la cámara al 1 % en volumen o inferior.

35 Etapa (III): Utilizando la cámara de calentamiento 25 que tiene una longitud de 30 m en la dirección de la línea en unas condiciones de temperatura de 400 °C, el cuerpo impregnado se pasa a su través mientras se calienta para polimerizar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B). Además, usando el rodillo caliente 27, el resultante se moldeó bajo unas condiciones de 400 °C y una presión de 1 MPa para obtener un polímero que comprende el sustrato de fibra de refuerzo (A'), la poli (fenileno éter éter cetona) (B') y el catalizador de polimerización (D). En este momento, se purgó nitrógeno a través de un orificio de entrada 26 de la cámara de calentamiento 25 para ajustar la concentración de oxígeno en la cámara al 1 % en volumen o inferior.

45 Etapa (IV): el polímero se hizo pasar sobre una placa de enfriamiento 21 a 50 °C para solidificar la poli (fenileno éter éter cetona) (B'), se recogió con un rodillo de agarre, y a continuación se cortó con un cortador de guillotina 22 en intervalos de 1 m para preparar un material de moldeo en forma de lámina con un ancho de 100 mm.

50 Todas las etapas anteriores se realizaron en línea para producir continuamente un material de moldeo. La poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó físicamente del material de moldeo obtenido y se sometió a la medición del punto de fusión, la medición de la entalpía de fusión y la medición de la viscosidad.

55 Los materiales de moldeo obtenidos se alinearon en la dirección de la fibra y se laminaron de manera que un artículo moldeado tenga un espesor de $2 \pm 0,4$ mm y a continuación se presó en caliente usando una máquina de moldeo por prensado a una temperatura de la superficie del molde de 400 °C bajo una presión de moldeo de 3 MPa durante 3 minutos. Después de eso, el molde se enfrió, y el artículo moldeado se desmoldeó para obtener una placa laminada. Se cortó una pieza de ensayo que tenía un tamaño de acuerdo con la norma JIS K 7074-1988 de la placa laminada obtenida con la dirección del eje de la fibra como el lado largo, y se realizó un ensayo de flexión de 3 puntos usando el probador universal "INSTRON" (marca registrada) Modelo 4201 (fabricado por INSTRON) como probador para determinar el módulo de flexión a 0° y la resistencia a la flexión a 0°. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

60 (Ejemplo 28)

65 Se produjo un material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 27 excepto por que la temperatura de la cámara de calentamiento en la etapa (III) se modificó a 300 °C y la velocidad de recogida del sustrato de fibra de refuerzo (A') se modificó a 1 m/min. El material de moldeo obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 27. El material de moldeo obtenido en el presente documento se caracterizó porque el punto de fusión de la

poli (fenileno éter éter cetona) (B') y la entalpía de fusión eran elevados en comparación con el Ejemplo 27. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo Comparativo 11)

5 Se produjo un material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 27, excepto por que se usó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 3. El material de moldeo obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 27. El material de moldeo obtenido en este documento se caracterizó porque la tasa de impregnación de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') era baja; el artículo moldeado resultante
10 tenía muchos huecos; y las propiedades dinámicas eran pobres, en comparación con el Ejemplo 27. Esto probablemente es debido a que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) estaba impregnado pobremente en un sustrato de fibra de refuerzo (A'). Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

15 (Ejemplo Comparativo 12)

Se produjo un material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 11 excepto por que la temperatura de la prensa de doble cinta en la etapa (II) se modificó a 350 °C. El material de moldeo obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 27. Aunque el material de moldeo obtenido en el presente documento
20 tenía una tasa de impregnación relativamente alta de la poli (fenileno éter éter cetona) (B'), la alta temperatura en el proceso de impregnación impuso una gran carga sobre el aparato, y por lo tanto este método no era económicamente preferido. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo Comparativo 13)

25 Se produjo un material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 27 excepto por que se usó VICTREX "PEEK" (marca registrada) 151G (resina de poliéter éter cetona disponible en Victrex-MC, Inc., punto de fusión: 343 °C) en lugar del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), y la temperatura de la prensa de doble cinta en la etapa (II) se modificó a 400 °C. El material de moldeo obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo
30 27. El material de moldeo obtenido en el presente documento se caracterizó porque la tasa de impregnación de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') era baja; el artículo moldeado resultante tenía muchos huecos; y las propiedades dinámicas eran pobres, en comparación con el Ejemplo 27. Además, la alta temperatura en el proceso de impregnación impuso una gran carga sobre el aparato, y por lo tanto este método no era económicamente preferido.

35

[Tabla 4]

	Ejemplo 27	Ejemplo 28	Ejemplo Comparativo 11	Ejemplo Comparativo 12	Ejemplo Comparativo 13
(Composición)					
Componente (A): Sustrato de fibra de refuerzo	64	64	64	64	64
Componente (B): Oligómero de poli (fenileno éter cetona)	Ejemplo de Referencia 1 36	Ejemplo de Referencia 1 36	Ejemplo de Referencia 3 36	Ejemplo de Referencia 3 36	PEEK de alto peso molecular 36
Componente (D): Catalizador de polimerización	CsF 5	CsF 5	CsF 5	CsF 5	-
(Condiciones de producción del material de molde)					
Constitución del aparato	(E1)	(E1)	(E1)	(E1)	(E1)
<Etapa (I)> Temperatura de precalentamiento	150 °C	150	150	150	150
<Etapa (II)> Temperatura de seca por calor en el horno	140 °C	140	140	140	140
Temperatura de la prensa de doble banda	230 °C	230	230	350	400
Presión de la prensa de doble banda	3 MPa	3	3	3	3
<Etapa (III)> Temperatura de la cámara de calentamiento	400 °C	300	400	400	400
Tiempo de calentamiento	10 min	30	10	10	10
<Etapa (IV)> Velocidad de captación	3 m/min	1	3	3	3
(Propiedades del material de molde)					
Tasa de impregnación del componente (B')	buena	buena	mala	regular	mala
<Propiedades de la poli (fenileno éter cetona) (B')>					
Punto de fusión	328 °C	346	335	325	343
Entalpia de fusión	39 J/g	55	31	35	-
Viscosidad reducida	0,7 dl/g	0,5	0,6	0,7	-

(Condiciones de moldeo usando el material de molde)									
Temperatura de la superficie del molde	°C	400	400	400	400	400	400	400	400
Presión de moldeo	MPa	3	3	3	3	3	3	3	3
Tiempo de calentamiento	min	3	3	3	3	3	3	3	3
(Propiedades del artículo moldeado)									
Módulo de flexión a 0°	GPa	120	120	90	110	95			
Resistencia a la flexión a 0°	MPa	1650	1700	1000	1400	950			
Relación de vacío del artículo moldeado	-	buena	buena	mala	regular	mala			mala

Los ejemplos y ejemplos comparativos en la Tabla 4 revelan lo siguiente. Resulta claro que debido a que los métodos para producir un material de moldeo en los Ejemplos 27 y 28 usan el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la presente invención, son superiores a los métodos en los Ejemplos Comparativos 11 a 13 en términos de la temperatura del proceso y las propiedades de impregnación en la producción de un material de moldeo, y el artículo moldeado obtenido usando este material de moldeo tiene excelentes propiedades dinámicas.

(Ejemplo 29)

Se describirá un método para producir un material de moldeo con referencia al aparato mostrado en la FIG. 14. La configuración del aparato utilizada en este método de producción se define como (E2).

Etapa (I): una pluralidad de fibras de carbono "TORAYCA" (marca registrada) T700S-12K (disponible en TORAY INDUSTRIES, INC.) se alinean a una anchura de 100 mm de manera que los espacios en un haz de fibras de refuerzo son de 1 a 5 mm y se introduce a una línea de producción. El haz de fibras de refuerzo se coloca sobre una barra de rodillo 31, dispuesta en forma de lámina, se introduce a un transportador de cinta 32, se intercala adicionalmente entre un par de rodillos calientes 33, y se recoge alrededor de una devanadora de tambor 35 aplicando una tensión con un rodillo de agarre 34. La velocidad de recogida se fija en 5 m/min, y después de estabilizar la operación, el haz de fibras de refuerzo se calienta a 150 °C con un calentador infrarrojo 36 para el precalentamiento.

Etapa (II): La mezcla de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y un catalizador de polimerización (D) preparado en el Ejemplo de Referencia 1 se fundió a 230 °C, y la masa fundida obtenida se aplicó para liberar papel a un espesor dado usando un aplicador de cuchillas para producir una película. La película se montó en una devanadora de arrastre 37, y se suministró junto con el papel de liberación a un rodillo caliente 38 en las condiciones de 230 °C y 1 MPa para impregnar por calor el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en un sustrato de fibra de refuerzo (A'), obteniendo de este modo un cuerpo impregnado que comprende el sustrato de fibra de refuerzo (A'), el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y el catalizador de polimerización (D). El papel de liberación se retiró al tomarlo con una devanadora de recogida 39. Se midió la cantidad de oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) depositado para mostrar que el contenido de fibra en peso (Wf) era del 64 %.

Etapa (III): La temperatura en una cámara de calentamiento 40 que tiene una longitud de 50 m en la dirección de la línea se ajustó a 400 °C, y los rodillos calientes 33 se ajustaron a una presión de 0,1 MPa, bajo cuyas condiciones el cuerpo impregnado se pasó a su través, y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se polimerizó para obtener un polímero. En este momento, se purgó nitrógeno a través de un puerto de entrada 41 de la cámara de calentamiento 40 para ajustar la concentración de oxígeno en la cámara de calentamiento al 1 % en volumen o inferior.

Etapa (IV): El polímero se hizo pasar sobre una placa de enfriamiento 42 a 50 °C para solidificar la poli (fenileno éter éter cetona) (B'), se recogió con un rodillo de agarre, y a continuación se recogió alrededor de la devanadora de tambor para preparar un material de moldeo con un ancho de 100 mm.

Todas las etapas anteriores se realizaron en línea para producir continuamente un material de moldeo. La poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó físicamente del material de moldeo obtenido y se sometió a la medición del punto de fusión, la medición de la entalpía de fusión y la medición de la viscosidad.

Los materiales de moldeo obtenidos se alinearon en la dirección de la fibra y se laminaron de manera que un artículo moldeado tenga un espesor de $2 \pm 0,4$ mm y a continuación se prensó en caliente usando una máquina de moldeo por prensado a una temperatura de la superficie del molde de 400 °C bajo una presión de moldeo de 3 MPa durante 3 minutos. Después de eso, el molde se enfrió, y el artículo moldeado se desmoldeó para obtener una placa laminada. Se cortó una pieza de ensayo que tenía un tamaño de acuerdo con la norma JIS K 7074-1988 de la placa laminada obtenida con la dirección del eje de la fibra como el lado largo, y se realizó un ensayo de flexión de 3 puntos usando el probador universal "INSTRON" (marca registrada) Modelo 4201 (fabricado por INSTRON) como probador para determinar el módulo de flexión a 0° y la resistencia a la flexión a 0°. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

(Ejemplo 30)

Se produjo un material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 29, excepto por que la temperatura de la cámara de calentamiento en la etapa (III) se modificó a 300 °C y la velocidad de recogida del sustrato de fibra de refuerzo (A') se modificó a 1,7 m/min. El material de moldeo obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 29. El material de moldeo obtenido en el presente documento se caracterizó porque el punto de fusión de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') y la entalpía de fusión eran elevados en comparación con el Ejemplo 29. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

(Ejemplo Comparativo 14)

Se produjo un material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 29 excepto por que se utilizó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 3 y por que la temperatura de formación de la película y la temperatura del rodillo de calentamiento en la etapa (II) se modificó a 350 °C. El material de moldeo obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 29. El material de moldeo obtenido en el presente documento se caracterizó porque la tasa de impregnación de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') era baja; el artículo moldeado resultante tenía muchos huecos; y las propiedades dinámicas eran pobres, en comparación con el Ejemplo 29. Esto probablemente es debido a que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se polimerizó en la formación de película y se impregnó poco en un sustrato de fibra de refuerzo (A'). Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

(Ejemplo Comparativo 15)

Se produjo un material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 29, excepto por que se usó VICTREX "PEEK" (marca registrada) 151G (resina de poliéter éter cetona disponible en Victrex-MC, Inc., punto de fusión: 343 °C) en lugar del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y por que la temperatura de formación de la película y la temperatura del rodillo caliente en la etapa (II) se modificó a 400 °C. El material de moldeo obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 29. El material de moldeo obtenido en el presente documento se caracterizó porque la tasa de impregnación de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') era baja; el artículo moldeado resultante tenía muchos huecos; y las propiedades dinámicas eran pobres, en comparación con el Ejemplo 29. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

[Tabla 5]

		Ejemplo 29	Ejemplo 30	Ejemplo Comparativo 14	Ejemplo Comparativo 15
(Composición)					
Componente (A'): Sustrato de fibra de refuerzo	% en p	64	64	64	64
Componente (B): Oligómero de poli (fenileno éter éter cetona)	Tipo	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo de Referencia 3	PEEK de alto peso molecular
	% en p	36	36	36	36
Componente (D): Catalizador de polimerización	Tipo % en mol	CsF 5	CsF 5	CsF 5	-
(Condiciones de producción del material de moldeo)					
Constitución del aparato	-	(E2)	(E2)	(E2)	(E2)
<Etapa (I)>					
Temperatura de precalentamiento	°C	150	150	150	150
<Etapa (II)>					
Temperatura de formación de la película	°C	230	230	350	400
Temperatura del rodillo caliente	°C	230	230	350	400
Presión de rodillo caliente	MPa	1	1	1	1
<Etapa (III)>					
Temperatura de la cámara de calentamiento	°C	400	300	400	400
Tiempo de calentamiento	min	10	30	10	10
Presión de rodillo caliente	MPa	0,1	0,1	0,1	0,1
<Etapa (IV)>					
Velocidad de captación	m/min	5	1,7	5	5

(Propiedades del material de moldeo)					
Tasa de impregnación del componente (B')	-	buena	buena	mala	mala
<Propiedades de la poli (fenileno éter éter cetona) (B')>					
Punto de fusión	°C	329	347	335	343
Entalpía de fusión	J/g	38	52	32	-
Viscosidad reducida	dl/g	0,7	0,5	0,6	-
(Condiciones de moldeo usando el material de moldeo)					
Temperatura de la superficie del molde	°C	400	400	400	400
Presión de moldeo	MPa	3	3	3	3
Tiempo de calentamiento	min	3	3	3	3
(Propiedades del artículo moldeado)					
Módulo de flexión a 0°	GPa	120	120	100	95
Resistencia a la flexión a 0°	MPa	1600	1650	1050	1000
Relación de vacío del artículo moldeado	-	buena	buena	mala	mala

Los ejemplos y ejemplos comparativos en la Tabla 5 revelan lo siguiente. Resulta claro que debido a que los métodos para producir un material de moldeo en los Ejemplos 29 y 30 usan el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la presente invención, son superiores a los métodos en los Ejemplos Comparativos 14 y 15 en términos de la temperatura del proceso y las propiedades de impregnación en la producción de un material de moldeo, y el artículo moldeado obtenido usando este material de moldeo tiene excelentes propiedades dinámicas.

(Ejemplo 31)

- 10 Se describirá un método para producir un material de moldeo con referencia al aparato mostrado en la FIG. 15. La configuración del aparato utilizada en este método de producción se define como (E3).

15 Etapa (I): Una pluralidad de fibras de carbono "TORAYCA" (marca registrada) T700S-12K (disponible en TORAY INDUSTRIES, INC.) se alinean a una anchura de 100 mm de manera que los espacios en un haz de fibras de refuerzo son de 1 a 5 mm y se introduce a una línea de producción. El haz de fibras de refuerzo se coloca en una barra de rodillo 51, dispuesta en forma de lámina, introducida adicionalmente a un rodillo de calandria 52, y se toma alrededor de una devanadora de tambor 54 aplicando una tensión con un rodillo de agarre 53. La velocidad de recogida se fija en 10 m/min, y después de estabilizar la operación, el haz de fibras de refuerzo se calienta a 150 °C con un calentador infrarrojo 55 para precalentar.

20 Etapa (II): El oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 1 con una cantidad dada de un catalizador de polimerización (D) añadido se pulverizó en partículas. Las partículas se rociaron desde un alimentador de polvo dosificador 56 sobre el haz de fibras de refuerzo de modo que el contenido de fibra en peso (Wf) fue del 64 %, y se calentaron adicionalmente a una temperatura de 230 °C con un calentador infrarrojo 62, obteniendo así un compuesto en el que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y el catalizador de polimerización (D) se fusionaron a un sustrato de fibra de refuerzo (A').

30 Etapa (III): Ajustando la temperatura en una cámara de calentamiento 57 a 400 °C, se pasó el compuesto a través de una distancia de 100 m en la dirección de la línea mientras se aplicaba una tensión con un rodillo de calandria 52 para obtener un polímero del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B). En este momento, se purgó nitrógeno

a través de un orificio de entrada 58 de la cámara de calentamiento 57 para ajustar la concentración de oxígeno en la cámara de calentamiento al 1 % en volumen o inferior.

5 Etapa (IV): El polímero se hizo pasar sobre una placa de enfriamiento 59 a 50 °C para solidificar la poli (fenileno éter éter cetona) (B'), se recogió con un rodillo de agarre, y a continuación se recogió alrededor de la devanadora de tambor para preparar un material de moldeo con un ancho de 100 mm.

10 Todas las etapas anteriores se realizaron en línea para producir continuamente un material de moldeo. La poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó físicamente del material de moldeo obtenido y se sometió a la medición del punto de fusión, la medición de la entalpía de fusión y la medición de la viscosidad.

15 Los materiales de moldeo obtenidos se alinearon en la dirección de la fibra y se laminaron de manera que un artículo moldeado tenga un espesor de $2 \pm 0,4$ mm y a continuación se prensó en caliente usando una máquina de moldeo por prensado a una temperatura de la superficie del molde de 400 °C bajo una presión de moldeo de 3 MPa durante 3 minutos. Después de eso, el molde se enfrió, y el artículo moldeado se desmoldeó para obtener una placa laminada. Se cortó una pieza de ensayo que tenía un tamaño de acuerdo con la norma JIS K 7074-1988 de la placa laminada obtenida con la dirección del eje de la fibra como el lado largo, y se realizó un ensayo de flexión de 3 puntos usando el probador universal "INSTRON" (marca registrada) Modelo 4201 (fabricado por INSTRON) como probador para determinar el módulo de flexión a 0° y la resistencia a la flexión a 0°. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

(Ejemplo 32)

25 Se produjo un material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 31, excepto por que se usó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 2. El material de moldeo obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 31. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

(Ejemplo Comparativo 16)

30 Se produjo un material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 31 excepto por que se utilizó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 3 y por que la temperatura de fusión en la etapa (II) se modificó a 350 °C. El material de moldeo obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 31. El material de moldeo obtenido en el presente documento se caracterizó porque la tasa de impregnación de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') era baja; el artículo moldeado resultante tenía muchos huecos; y las propiedades dinámicas eran pobres, en comparación con el Ejemplo 31. Esto probablemente es debido a que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) se polimerizó en la fusión y se impregnó poco en un sustrato de fibra de refuerzo (A'). Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

40 (Ejemplo 33)

45 Se produjo un material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 31, excepto por que se usó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 4. El material de moldeo obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 31. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

(Ejemplo Comparativo 17)

50 Se produjo un material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 31, excepto por que se usó VICTREX "PEEK" (marca registrada) 151G (resina de poliéter éter cetona disponible en Victrex-MC, Inc., punto de fusión: 343 °C) en lugar del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y por que la temperatura de fusión en la etapa (II) se modificó a 400 °C. El material de moldeo obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 31. El material de moldeo obtenido en el presente documento se caracterizó porque la tasa de impregnación de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') era baja; el artículo moldeado resultante tenía muchos huecos; y las propiedades dinámicas eran pobres, en comparación con los Ejemplos 31 a 33. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

(Ejemplo 34)

60 Se produjo un material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 31, excepto por que la temperatura de la cámara de calentamiento en la etapa (III) se modificó a 350 °C. El material de moldeo obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 31. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

65

(Ejemplo 35)

5 Se produjo un material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 31, excepto por que la temperatura de la cámara de calentamiento en la etapa (III) se modificó a 300 °C y la velocidad de recogida del sustrato de fibra de refuerzo (A') se modificó a 3,3 m/min. El material de moldeo obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 31. El material de moldeo obtenido en el presente documento se caracterizó porque el punto de fusión de la poli (fenileno éter éter cetona) (B') y la entalpía de fusión eran elevados en comparación con el Ejemplo 31. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

10 (Ejemplo 36)

15 Se produjo un material de moldeo de la misma manera que en el Ejemplo 31 excepto por que el contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') se modificó al 76 % en peso y el contenido del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) del Ejemplo de Referencia 1 se modificó al 24 % en peso. El material de moldeo obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 31. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

[Tabla 6]

	Ejemplo 31	Ejemplo 32	Ejemplo Comparativo 16	Ejemplo 33	Ejemplo Comparativo 17	Ejemplo 34	Ejemplo 35	Ejemplo 36
(Composición)								
Componente (A): Sustrato de fibra de refuerzo	64	64	64	64	64	64	64	76
Componente (B): oligómero de poli (fenileno éter éter cetona)	Ejemplo de Referencia 1 36	Ejemplo de Referencia 2 36	Ejemplo de Referencia 3 36	Ejemplo de Referencia 4 36	PEEK de alto peso molecular 36	Ejemplo de Referencia 1 36	Ejemplo de Referencia 1 36	Ejemplo de Referencia 1 24
Componente (D): Catalizador de polimerización	CsF 5	CsF 5	CsF 5	CsF 5	-	CsF 5	CsF 5	CsF 5
(Condiciones de producción del material de molde)								
Constitución del aparato	(E3)	(E3)	(E3)	(E3)	(E3)	(E3)	(E3)	(E3)
<Etapa (I)> Temperatura de precalentamiento	150	150	150	150	150	150	150	150
<Etapa (II)> Temperatura de la etapa de fusión	230	230	350	230	400	230	230	230
<Etapa (III)> Temperatura de la cámara de calentamiento	400	400	400	400	400	350	300	400
Tiempo de calentamiento	10	10	10	10	10	10	30	10
<Etapa (IV)> Velocidad de captación	10	10	10	10	10	10	3,3	10
(Propiedades del material de molde)								
Tasa de impregnación del Componente (B)	buena	buena	mala	buena	mala	buena	buena	buena
<Propiedades de la poli (fenileno éter-éter cetona) (B')>								
Punto de fusión	330	331	327	332	343	330	347	329
Entalpia de fusión	38	34	32	36	-	36	53	36
Viscosidad reducida	07	0,7	0,6	0,7	-	0,6	0,5	0,7

(Condiciones de moldeo utilizando material de moldeo)											
Temperatura de la superficie del molde	°C	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
Presión de moldeo	MPa	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Tiempo de calentamiento	min	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(Propiedades del artículo moldeado)											
Módulo de flexión a 0°	GPa	120	120	100	120	90	120	120	120	120	140
Resistencia a la flexión a 0°	MPa	1600	1650	1050	1650	900	1650	1650	1650	1650	2050
Relación de vacío del artículo moldeado	-	buena	buena	mala	buena	mala	buena	buena	buena	buena	buena

Los ejemplos y ejemplos comparativos en la Tabla 6 revelan lo siguiente. Resulta claro a partir de los resultados de los Ejemplos 31 a 33 que independientemente del método de producción, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la presente invención, en comparación con los Ejemplos comparativos 16 y 17, es excelente en cuanto a la temperatura del proceso y las propiedades de impregnación en la producción de un material de moldeo, y el artículo moldeado obtenido usando este material de moldeo tiene excelentes propiedades dinámicas.

Resulta claro a partir de los Ejemplos 34 y 35 que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la presente invención puede polimerizarse satisfactoriamente incluso a 350 °C y 300 °C, y estos métodos son excelentes en cuanto a la temperatura del proceso en la producción de un material de moldeo.

Resulta claro a partir del Ejemplo 36 que incluso cuando el contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') es del 76 % en peso, el método para producir un material de moldeo de la presente invención es excelente en cuanto a la temperatura del proceso y las propiedades de impregnación en la producción de un material de moldeo, y el artículo moldeado obtenido usando este material de moldeo tiene excelentes propiedades dinámicas.

<Método para producir material compuesto reforzado con fibras mediante el método RTM>

(Ejemplo 37)

Etapa (I-1): Ocho capas de "TORAYCA" (marca registrada) BT70-30 (tejido de fibra de carbono disponible en TORAY INDUSTRIES, INC., T700S-12K, textura: normal, peso base: 300 g/m²) utilizadas como sustratos de fibra de refuerzo (A') se laminaron en un molde que tiene una cavidad en forma de placa de 300 mm de largo x 300 mm de ancho x 2 mm de espesor, y se sujetaron con un dispositivo de prensado.

Etapa (II-1): El oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) obtenido en el Ejemplo de Referencia 1 se fundió calentando a 230 °C durante 30 minutos para formar una solución en estado fundido. Se añadió adicionalmente una cantidad dada de catalizador de polimerización (D) a la solución fundida y se amasó para su dispersión.

Etapa (III-1): La temperatura superficial del molde se mantuvo a 300 °C, y la presión en el molde se redujo con una bomba de vacío a una presión de 0,1 MPa inferior a la presión atmosférica. La solución en estado fundido se inyectó en el molde usando un inyector de resina para impregnar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en el sustrato de fibra de refuerzo (A').

Etapa (IV-1): una vez completada la inyección de la solución fundida, mientras se mantenía la temperatura superficial del molde a 300 °C, se continuó calentando durante 30 minutos para polimerizar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B').

Después de completar las etapas (I-1) a (IV-1), el molde se abrió y se desmoldeó para obtener un material compuesto reforzado con fibras.

Se retiró el flash de resina para medir el peso del material compuesto obtenido reforzado con fibras. El contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') se calculó a partir del peso del material compuesto reforzado con fibras y el peso del sustrato de fibra de refuerzo (A') utilizado.

La poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó físicamente del material compuesto reforzado con fibras obtenido y se sometió a la medición del punto de fusión, la medición de la entalpía de fusión y la medición de la viscosidad.

Del material compuesto reforzado con fibras obtenido, se cortó una pieza de ensayo que tenía un tamaño de acuerdo con la norma JIS K 7074-1988 con la dirección de urdimbre del sustrato de fibra de refuerzo (A') usado como el lado largo. Se realizó un ensayo de flexión de 3 puntos usando el probador universal "INSTRON" (marca registrada) Modelo 4201 (fabricado por INSTRON) como probador para determinar la resistencia a la flexión. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 7.

(Ejemplo 38)

Se produjo un material compuesto reforzado con fibras de la misma manera que en el Ejemplo 37, excepto por que se usó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 2. El material compuesto reforzado con fibras obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 37. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 7.

(Ejemplo Comparativo 18)

Se produjo un material compuesto reforzado con fibras de la misma manera que en el Ejemplo 37, excepto por que se usó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 3; la temperatura de fusión en la etapa (II-1) se modificó a 350 °C; la temperatura superficial del molde en las etapas (III-1) y (IV-1) se modificó a 400 °C; el tiempo de calentamiento en la etapa (IV-1) se modificó a 10 minutos; y, además, la temperatura

superficial del molde se redujo de 400 °C a 150 °C durante 25 minutos antes de desmoldear un material compuesto reforzado con fibras. El material compuesto reforzado con fibras obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 37. El material compuesto reforzado con fibras obtenido en el presente documento tenía muchos huecos en comparación con el Ejemplo 37, y el material compuesto reforzado con fibras obtenido era muy frágil. Esto probablemente es debido a que la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) tuvo lugar antes de la impregnación en un sustrato de fibra de refuerzo (A'). Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 7.

(Ejemplo 39)

Se produjo un material compuesto reforzado con fibras de la misma manera que en el Ejemplo 37, excepto por que se usó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 4. El material compuesto reforzado con fibras obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 37. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 7.

(Ejemplo Comparativo 19)

Se produjo un material compuesto reforzado con fibras de la misma manera que en el Ejemplo 37, excepto por que se usó VICTREX "PEEK" (marca registrada) 151G (resina de poliéter éter cetona disponible en Victrex-MC, Inc., punto de fusión: 343 °C, viscosidad de fusión a 400 °C: 150 Pa·s) en lugar del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B); la temperatura de fusión en la etapa (II-1) se modificó a 400 °C; la temperatura superficial del molde en las etapas (III-1) y (IV-1) se modificó a 400 °C; el tiempo de calentamiento en la etapa (IV-1) se modificó a 10 minutos; y, además, la temperatura superficial del molde se redujo de 400 °C a 150 °C durante 25 minutos antes de desmoldear un material compuesto reforzado con fibras. El material compuesto reforzado con fibras obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 37. El material compuesto reforzado con fibras obtenido en el presente documento tenía muchos huecos en comparación con el Ejemplo 37, y el material compuesto reforzado con fibras obtenido era muy frágil. Esto probablemente es debido a que la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) tuvo lugar antes de la impregnación en un sustrato de fibra de refuerzo (A'). Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 7.

(Ejemplo 40)

Se produjo un material compuesto reforzado con fibras de la misma manera que en el Ejemplo 7, excepto por que la temperatura superficial del molde en las etapas (III-1) y (IV-1) se modificó a 350 °C; el tiempo de calentamiento en la etapa (IV-1) se modificó a 10 minutos; y, además, la temperatura superficial del molde se redujo de 350 °C a 150 °C durante 20 minutos antes de desmoldear un material compuesto reforzado con fibras. El material compuesto reforzado con fibras obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 37. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 7.

(Ejemplo 41)

Se produjo un material compuesto reforzado con fibras de la misma manera que en el Ejemplo 37, excepto por que la temperatura superficial del molde en las etapas (III-1) y (IV-1) se modificó a 400 °C; el tiempo de calentamiento en la etapa (IV-1) se modificó a 10 minutos; y, además, la temperatura superficial del molde se redujo de 400 °C a 150 °C durante 25 minutos antes de desmoldear un material compuesto reforzado con fibras. El material compuesto reforzado con fibras obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 37. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 7.

[Tabla 7]

	Ejemplo 37	Ejemplo 38	Ejemplo Comparativo 18	Ejemplo 39	Ejemplo Comparativo 19	Ejemplo 40	Ejemplo 41
(Composición)							
Componente (B): oligómero de poliéter (fenileno éter cetona)	Ejemplo de Referencia 1 100	Ejemplo de Referencia 2 100	Ejemplo de Referencia 3 100	Ejemplo de Referencia 4 100	PEEK de alto peso molecular 100	Ejemplo de Referencia 1 100	Ejemplo de Referencia 1 100
Componente (D): Catalizador de polimerización	CsF 5	CsF 5	CsF 5	CsF 5	-	CsF 5	CsF 5
(Condiciones de producción del material compuesto reforzado con fibra)							
<Etapa (II-1)>							
Temperatura de fusión por calor	230	230	350	230	400	230	230
Viscosidad de fusión del Componente (B)	0,034	0,030	0,15	0,036	150	0,034	0,034
<Etapa (III-1)>							
Temperatura de la superficie del molde	300	300	400	300	400	350	400
<Etapa (IV-1)>							
Temperatura de la superficie del molde	300	300	400	300	400	350	400
Tiempo de calentamiento	30	30	10	30	10	10	1,0
Tiempo de enfriamiento del molde	-	-	25	-	25	20	25
(Propiedades de la poli (fenileno éter éter cetona) (B'))							
Punto de fusión	347	346	335	344	343	330	329
Entalpía de fusión	53	52	32	53	-	36	38
Viscosidad reducida	0,5	0,5	0,6	0,5	-	0,6	0,7
(Propiedades del material compuesto reforzado con fibra)							
Resistencia a la flexión	850	800	-	800	-	800	850
Contenido de componente (A')	58	58	-	58	-	58	58

Relación de vacío del material compuesto reforzado con fibra	-	buena	buena	regular	buena	mala	buena	buena
--	---	-------	-------	---------	-------	------	-------	-------

Los ejemplos y ejemplos comparativos en la Tabla 7 revelan lo siguiente. Resulta claro a partir de los resultados de los Ejemplos 37 a 39 que independientemente del método de producción, el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la presente invención, en comparación con los Ejemplos Comparativos 18 y 19, puede disminuir la temperatura del proceso en la producción de un material compuesto reforzado con fibras que es excelente en cuanto a la impregnación en el sustrato de fibra de refuerzo (A') y puede reducir los huecos en el material compuesto reforzado con fibras resultante. Además, resulta claro que el material compuesto reforzado con fibras resultante tiene excelentes propiedades dinámicas.

Resulta claro a partir de los Ejemplos 40 y 41 que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la presente invención puede polimerizarse satisfactoriamente incluso a 350 °C y 400 °C, y estos métodos son excelentes en cuanto a velocidad de polimerización.

<Método para producir material compuesto reforzado con fibras mediante un método de devanado de filamentos>

(Ejemplo 42)

La descripción se dará con referencia a las Figs. 16 y 17.

Etapa (I-2): "TORAYCA" (marca registrada) T700S-24K (fibra de carbono disponible en TORAY INDUSTRIES, INC.) utilizada como sustrato de fibra de refuerzo (A') se extrajo continuamente, y tres de ellas se alinearon.

Etapa (II-2): El oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) obtenido en el Ejemplo de Referencia 1 y un catalizador de polimerización (D) se introdujeron a un baño de impregnación y se fundieron calentando a 230 °C para formar una solución fundida.

Etapa (III-2): El sustrato de fibra de refuerzo (A') alineado en la etapa (I-2) se introdujo al baño de impregnación de la etapa (II-2) para obtener un compuesto de la solución de fusión y el sustrato de fibra de refuerzo (A') impregnado con el mismo. Utilizando el método de bobinado de filamentos, el material compuesto obtenido se devana en espiral alrededor de un mandril (ϕ : 70 mm) para formar como, capa interior, una capa devanada en espiral 72a de 0,2 mm a 85° respecto a la dirección axial; A continuación, el material compuesto se devana en espiral como capa principal 72b a $\pm 12^\circ$ con un espesor de 1 mm, a $\pm 45^\circ$ con un espesor de 0,5 mm, y a $\pm 12^\circ$ con un espesor de 1 mm; y a continuación, como capa más externa, se formó una capa devanada en espiral 72c a 85° con un espesor de 0,2 mm. La capa principal tiene un espesor de 2,9 mm en total. En una parte correspondiente a una región de 110 mm de longitud en ambos extremos de un cuerpo cilíndrico, cuya parte es una parte para montar una junta, se formó una capa de refuerzo 72d a $\pm 83^\circ$ con respecto a la dirección axial con un espesor de 2,5 mm formada con el fin de mejorar la fuerza de conexión a la junta. La capa de refuerzo 72d se compone de una parte recta de 2,5 mm de espesor y 60 mm de longitud en la dirección axial y una parte 50 mm de longitud ahusada que se estrecha hacia el centro axial.

Etapa (IV-2): El mandril alrededor del cual se devanó el material compuesto en la etapa (III-2) se calienta en un horno a 300 °C durante 30 minutos para polimerizar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

Además, el mandril después de la etapa (IV-2) se sacó del horno y se enfrió al aire para obtener un cuerpo cilíndrico 72 hecho de un material compuesto reforzado con fibras. Además, las juntas metálicas 73 se conectaron a presión a ambos extremos del cuerpo cilíndrico 72 para formar un árbol propulsor 71.

El contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') se calculó a partir del peso del cuerpo cilíndrico 72 obtenido fabricado de un material compuesto reforzado con fibras excluyendo el mandril y el peso del sustrato de fibra de refuerzo (A') utilizado.

La poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó físicamente del material compuesto reforzado con fibras obtenido y se sometió a la medición del punto de fusión, la medición de la entalpía de fusión y la medición de la viscosidad. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 8.

(Ejemplo 43)

Se produjo un material compuesto reforzado con fibras de la misma manera que en el Ejemplo 42, excepto por que las condiciones de calentamiento en un horno en la etapa (IV-2) se modificaron a 400 °C durante 10 minutos. El material compuesto reforzado con fibras obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 42. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 8.

(Ejemplo Comparativo 20)

Se produjo un material compuesto reforzado con fibras de la misma manera que en el Ejemplo 42, excepto por que se usó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 3; la temperatura de fusión en la etapa (II-2) se modificó a 350 °C; y las condiciones de calentamiento en un horno en la etapa (IV-2)

se modificaron a 400 °C durante 10 minutos. El material compuesto reforzado con fibras obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 42. El material compuesto reforzado con fibras obtenido en el presente documento tenía muchos huecos en comparación con el Ejemplo 42. Esto probablemente es debido a que la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) tuvo lugar antes de la impregnación en un sustrato de fibra de refuerzo (A'). Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 8.

(Ejemplo Comparativo 21)

Se produjo un material compuesto reforzado con fibras de la misma manera que en el Ejemplo 42, excepto por que se usó VICTREX "PEEK" (marca registrada) 151G (resina de poliéter éter cetona disponible en Victrex-MC, Inc., punto de fusión: 343 °C, viscosidad de fusión a 400 °C: 150 Pa·s) en lugar del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B); la temperatura de fusión en la etapa (II-2) se modificó a 400 °C; y las condiciones de calentamiento en un horno en la etapa (IV-2) se modificaron a 400 °C durante 10 minutos. El material compuesto reforzado con fibras obtenido en el presente documento tenía muchos huecos en comparación con el Ejemplo 42. Esto probablemente es debido a que la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) tuvo lugar antes de la impregnación en un sustrato de fibra de refuerzo (A'). Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

		Ejemplo 42	Ejemplo 43	Ejemplo Comparativo 20	Ejemplo Comparativo 21
(Composición)					
Componente (B): Oligómero de poli (fenileno éter éter cetona)	Tipo	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo de Referencia 3	PEEK de alto peso molecular
	% en p	100	100	100	100
Componente (D): Catalizador de polimerización	Tipo % en mol	CsF 5	CsF 5	CsF 5	-
(Condiciones de producción del material compuesto reforzado con fibra)					
<Etapa (II-2)>					
Temperatura de fusión por calor	°C	230	230	350	400
Viscosidad de fusión del Componente (B)	Pa·s	0,034	0,034	0,15	150
<Etapa (IV-2)>					
Temperatura del horno	°C	300	400	400	400
Tiempo de calentamiento	min	30	10	10	10
(Propiedades de la poli (fenileno éter éter cetona) (B'))					
Punto de fusión	°C	346	331	333	343
Entalpía de fusión	J/g	51	37	31	-
Viscosidad reducida	dl/g	0,5	0,7	0,6	-
(Propiedades del material compuesto reforzado con fibra)					
Contenido del componente (A')	% en p	73	74	-	-

Relación de vacío del material compuesto reforzado con fibra	-	buena	buena	regular	mala
--	---	-------	-------	---------	------

Los ejemplos y ejemplos comparativos en la Tabla 8 revelan lo siguiente. Resulta claro por la comparación entre el Ejemplo 42 y los Ejemplos Comparativos 20 y 21 que usando el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la presente invención, se puede reducir la temperatura del proceso en la producción de un material compuesto reforzado con fibras; la impregnación en el sustrato de fibra de refuerzo (A') es excelente; y se pueden reducir los huecos en el material compuesto reforzado con fibras resultante.

Resulta claro a partir del Ejemplo 43 que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la presente invención puede polimerizarse satisfactoriamente incluso a 400 °C, y este método es excelente en cuanto a la velocidad de polimerización.

<Método para producir material compuesto reforzado con fibras mediante el método de moldeo por pultrusión>

(Ejemplo 44)

Etapas (I-3): Ciento doce piezas de "TORAYCA" (marca registrada) T700S-24K (fibra de carbono disponible en TORAY INDUSTRIES, INC.) utilizadas como sustrato de fibra de refuerzo (A') se extrajeron continuamente.

Etapas (II-3): El oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) obtenido en el Ejemplo de Referencia 1 y un catalizador de polimerización (D) se introdujeron a un baño de impregnación y se fundieron por calentamiento a 230 °C para formar una solución en estado fundido.

Etapas (III-3): El sustrato de fibra de refuerzo (A') extraído en la etapa (I-3) se introdujo al baño de impregnación de la etapa (II-3) para impregnar la solución fundida en el sustrato de fibra de refuerzo (A') y luego pasó a través de una matriz de compresión para obtener un material compuesto del cual se eliminó la solución en estado fundido en exceso.

Etapas (IV-3): El compuesto obtenido en la etapa (III-3) se introdujo a un molde que tenía una abertura tal que proporciona un material compuesto reforzado con fibras de 100 mm de ancho y 1,4 mm de espesor, y se calentó en el molde a 300 °C durante 30 minutos para polimerizar el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B).

El material compuesto después de la etapa (IV-3) se solidificó en contacto con un rodillo de enfriamiento a 150 °C y se extrajo adicionalmente con un transportador de cinta para obtener continuamente un material compuesto reforzado con fibras.

El contenido del sustrato de fibra de refuerzo (A') se calculó a partir del peso del material compuesto reforzado con fibras obtenido y el peso del sustrato de fibra de refuerzo (A') utilizado.

La poli (fenileno éter éter cetona) (B') se separó físicamente del material compuesto reforzado con fibras obtenido y se sometió a la medición del punto de fusión, la medición de la entalpía de fusión y la medición de la viscosidad. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplo 45)

Se produjo un material compuesto reforzado con fibras de la misma manera que en el Ejemplo 44, excepto por que las condiciones de calentamiento en un molde en la etapa (IV-3) se modificaron a 400 °C durante 10 minutos. El material compuesto reforzado con fibras obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 44. Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplo Comparativo 22)

Se produjo un material compuesto reforzado con fibras de la misma manera que en el Ejemplo 44, excepto por que se usó el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) preparado en el Ejemplo de Referencia 3; la temperatura de fusión en la etapa (II-3) se modificó a 350 °C; y las condiciones de calentamiento en un molde en la etapa (IV-3) se modificaron a 400 °C durante 10 minutos. El material compuesto reforzado con fibras obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 44. El material compuesto reforzado con fibras obtenido en el presente documento tenía muchos huecos en comparación con el Ejemplo 44. Esto probablemente es debido a que la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) tuvo lugar antes de la impregnación en un sustrato de fibra de refuerzo (A'). Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplo Comparativo 23)

5 Se produjo un material compuesto reforzado con fibras de la misma manera que en el Ejemplo 44, excepto por que se usó VICTREX "PEEK" (marca registrada) 151G (resina de poliéter éter éter cetona disponible en Victrex-MC, Inc., punto de fusión: 343 °C, viscosidad de fusión a 400 °C: 150 Pa·s) en lugar del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B); la temperatura de fusión en la etapa (II-3) se modificó a 400 °C; y las condiciones de calentamiento en un molde en la etapa (IV-3) se modificaron a 400 °C durante 10 minutos. El material compuesto reforzado con fibras obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 44. El material compuesto reforzado con fibras obtenido en el presente documento tenía muchos huecos en comparación con el Ejemplo 44. Esto probablemente es debido a 10 que la polimerización del oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) tuvo lugar antes de la impregnación en un sustrato de fibra de refuerzo (A'). Las condiciones del proceso y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 9.

[Tabla 9]

		Ejemplo 44	Ejemplo 45	Ejemplo Comparativo 22	Ejemplo Comparativo 23
(Composición)					
Componente (B): Oligómero de poli (fenileno éter éter cetona)	Tipo	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo de Referencia 3	PEEK de alto peso molecular
	% en p	100	100	100	100
Componente (D): Catalizador de polimerización	Tipo % en mol	CsF 5	CsF 5	CsF 5	-
(Condiciones de producción del material compuesto reforzado con fibra)					
<Etapa (II-3)>					
Temperatura de fusión por calor	°C	230	230	350	400
Viscosidad de fusión del Componente (B)	Pa·s	0,034	0,034	0,15	150
<Etapa (IV-3)>					
Temperatura de la superficie del molde	°C	300	400	400	400
Tiempo de calentamiento	min	30	10	10	10
(Propiedades de la poli (fenileno éter éter cetona) (B'))					
Punto de fusión	°C	345	329	332	343
Entalpía de fusión	J/g	52	38	35	-
Viscosidad reducida	dl/g	0,5	0,7	0,6	-
(Propiedades del material compuesto reforzado con fibra)					
Contenido del componente (A')	% en p	76	76	-	-
Relación de vacío del material compuesto reforzado con fibra	-	buena	buena	regular	mala

Los ejemplos y ejemplos comparativos en la Tabla 9 revelan lo siguiente. Resulta claro por la comparación entre el Ejemplo 44 y los Ejemplos Comparativos 22 y 23 que usando el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la presente invención, se puede reducir la temperatura del proceso en la producción de un material compuesto reforzado con fibras; la impregnación en el sustrato de fibra de refuerzo (A') es excelente; y se pueden reducir los huecos en el material compuesto reforzado con fibras resultante.

Resulta claro a partir del Ejemplo 45 que el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en la presente invención puede polimerizarse satisfactoriamente incluso a 400 °C, y este método es excelente en cuanto a la velocidad de polimerización.

Aplicabilidad industrial

El material de moldeo de la presente invención en la primera realización preferida comprende un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y, por tanto, utilizando el material de moldeo excelente en cuanto a eficiencia económica y productividad, se puede producir fácilmente un artículo moldeado que tiene excelentes propiedades dinámicas.

El material de moldeo de la presente invención en la segunda realización preferida comprende una poli (fenileno éter éter cetona) (B'), y de este modo se puede producir fácilmente un artículo moldeado que tiene excelentes propiedades dinámicas y resistencia al calor.

El material de moldeo de la presente invención en la tercera realización preferida puede moldearse en un material compuesto reforzado con fibras calentando el material de moldeo a baja temperatura durante un corto período de tiempo, y por lo tanto es excelente en cuanto a eficiencia económica, productividad y manejabilidad.

El método para producir un material de moldeo de la presente invención permite la fácil combinación de un sustrato de fibra de refuerzo con una poli (fenileno éter éter cetona) y, por lo tanto, puede aumentar la eficiencia económica y la productividad. Por lo tanto, el método es útil para producir un material de moldeo.

El método para producir un material compuesto reforzado con fibras de la presente invención permite la fácil combinación de un sustrato de fibra de refuerzo con una poli (fenileno éter éter cetona) y, por lo tanto, puede aumentar la eficacia económica y la productividad. Por lo tanto, el método es útil para producir un material compuesto reforzado con fibras.

Descripción de símbolos

- 1: Haz de fibras de refuerzo (A)
- 2: Oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), u oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o poli (fenileno éter éter cetona) (B') y catalizador de polimerización (D)
- 3: Material compuesto de haz de fibras de refuerzo (A) y oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), o de haz de fibras de refuerzo (A), oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) o poli (fenileno éter éter cetona) (B') y catalizador de polimerización (D)
- 4: Resina termoplástica (C)
- 5: Accesorio para evaluar la propiedad de drapeado
- 6: Muestra para evaluar la propiedad de drapeado
- 7: Bobina pesada 7
- 8: Abrazadera para fijar la muestra
- 11, 31, 51: Barra de rodillo 51
- 12: Baño de impregnación
- 13: Rodillo giratorio
- 14: Horno de secado de aire caliente
- 15: Prensa de doble cinta
- 16, 34, 53: Rodillo de agarre
- 17, 36, 55, 62: Calentador de infrarrojos
- 18: Bomba
- 19: Cámara
- 20, 26, 41, 58: Puerto de entrada
- 21, 42, 59: Placa de enfriamiento
- 22: Cortador de guillotina
- 23, 43, 60: Haz de fibras de refuerzo
- 24, 44, 61: Material de moldeo
- 32: Transportador de cinta
- 35, 54: Devanador de tambor
- 37: Devanadora de arrastre
- 27, 33, 38: Rodillo caliente
- 39: Devanador de recogida

ES 2 650 727 T3

- 25, 40, 57: Cámara de calentamiento
- 52: Rodillo de calandria
- 56: Alimentador de polvo de medición
- 71: Árbol propulsor
- 5 72: Cuerpo cilíndrico fabricado de material compuesto reforzado con fibras
 - 72a: Capa interna
 - 72 b: Capa principal
 - 72 c: Capa externa
 - 72 d: Capa de refuerzo
- 10 73: Junta de metal

REIVINDICACIONES

1. Un material de moldeo que comprende:

5 un material compuesto del 1 al 50 % en peso de un haz de fibras de refuerzo continuo (A) y del 0,1 al 20 % en peso de un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B); y del 30 al 98,9 % en peso de una resina termoplástica (C) que se adhiere al material compuesto, en el que el componente (B) tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

10 2. El material de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente (B) comprende una poli (fenileno éter éter cetona) cíclica en una cantidad del 60 % en peso o superior, en el que el componente (B) es una mezcla de poli (fenileno éter éter cetona) cíclica que tiene diferentes números de unidades de repetición (m).

15 3. El material de moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el material compuesto comprende adicionalmente del 0,001 al 20 % en moles de un catalizador de polimerización (D) por 1 mol de unidad estructural de éter éter cetona en el componente (B), en el que el componente (D) es una sal de metal alcalino.

4. Un material de moldeo que comprende:

20 un material compuesto del 1 al 50 % en peso de un haz continuo de fibras de refuerzo (A) y del 0,1 al 30 % en peso de una poli (fenileno éter éter cetona) (B'); y del 20 al 98,9 % en peso de una resina termoplástica (C) que se adhiere al material compuesto, en el que el componente (B') es una poli (fenileno éter éter cetona) obtenida polimerizando un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) que tiene un punto de fusión no superior a 270 °C usando un catalizador de polimerización (D).

25 5. El material de moldeo de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el componente (B') tiene una entalpía de fusión cristalina ΔH determinada por DSC de no menos de 40 J/g.

30 6. El material de moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el componente (A) contiene al menos 10.000 monofilamentos de fibra de carbono, en el que el componente (C) es al menos uno seleccionado entre resina de poliamida, resina de polieterimida, resina de poliamida-imida, resina de poliéter éter cetona y resina de sulfuro de polifenileno.

35 7. El material de moldeo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 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 igual a la longitud del material de moldeo, en el que el material compuesto forma una estructura de núcleo y el componente (C) rodea el compuesto para formar una estructura núcleo-envoltura y en el que la forma del material de moldeo es un granulado de fibra larga.

40 8. Un material de moldeo que comprende un sustrato de fibra de refuerzo (A'), un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) y un catalizador de polimerización (D), en el que el componente (B) tiene un punto de fusión no superior a 270 °C, el contenido del componente (A') es del 30 % en peso o superior basado en el 100 % en peso del total del sustrato de fibra de refuerzo (A') y el oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B), y el contenido del componente (D) es del 0,001 al 20 % en moles por unidad estructural de 1 mol de éter éter cetona en el componente (B).

45 9. Un método de moldeo, que comprende moldear a presión el material de moldeo de acuerdo con la reivindicación 8 usando un molde, en el que el componente (B) se polimeriza en el molde en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'), o en el que la temperatura superficial del molde durante la polimerización del componente (B) en el componente (B') no es más alta que el punto de fusión del componente (B'), o en el que después de que el componente (B) se polimeriza en el componente (B') en el molde, se abre el molde sin enfriar para extraer un artículo moldeado.

10. Un método para producir un material de moldeo, que comprende las etapas de:

55 (I) estirar e introducir continuamente un sustrato de fibra de refuerzo (A');
 (II) combinar el componente (A') con un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) para formar un material compuesto;
 (III) polimerizar el componente (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'); y
 (IV) enfriar y recoger el material compuesto del componente (A') y el componente (B'),

60 en el que el componente (B) tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

11. El método para producir un material de moldeo de acuerdo con la reivindicación 10, en el que un catalizador de polimerización (D) se combina adicionalmente con los otros componentes en la etapa (II), en el que las etapas (I) a (IV) se realizan en línea y la velocidad de captación en la etapa (IV) es de 1 a 100 m/min.

65

12. Un método para producir un material compuesto reforzado con fibra, que comprende las etapas de:

(I-1) colocar un sustrato de fibra de refuerzo (A') en un molde;

5 (II-1) fundir por calor un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) para formar una solución en estado fundido;

(III-1) inyectar la solución en estado fundido obtenida en la etapa (II-1) en el molde de la etapa (I-1) para impregnar el componente (B) en el componente (A'); y

(IV-1) polimerizar térmicamente el componente (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'),

10 en el que el componente (B) utilizado en la etapa (II-1) tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

13. Un método para producir un material compuesto reforzado con fibra, que comprende las etapas de:

(I-2) estirar e introducir continuamente un sustrato de fibra de refuerzo (A');

15 (II-2) fundir por calor un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en un baño de impregnación para formar una solución en estado fundido;

(III-2) pasar el componente (A') continuamente a través del baño de impregnación de la etapa (II-2) para impregnar el componente (B) en el componente (A') y devanar el compuesto resultante alrededor de un mandril;

20 y (IV-2) polimerizar térmicamente el componente (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'),

en el que el componente (B) utilizado en la etapa (II-2) tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

14. Un método para producir un material compuesto reforzado con fibra, que comprende las etapas de:

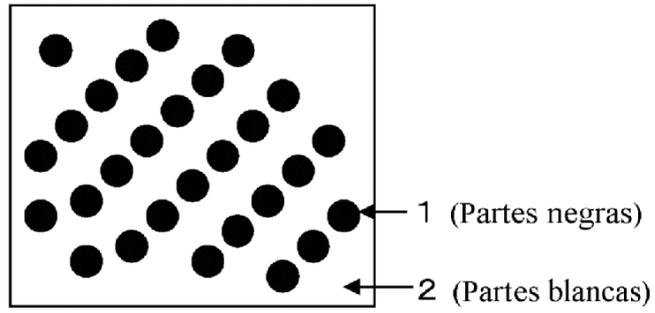
(I-3) estirar e introducir continuamente un sustrato de fibra de refuerzo (A');

25 (II-3) fundir por calor un oligómero de poli (fenileno éter éter cetona) (B) en un baño de impregnación para formar una solución en estado fundido;

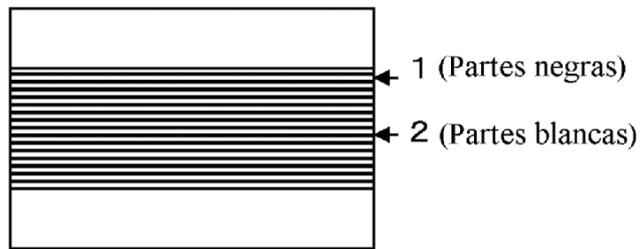
(III-3) pasar el componente (A') continuamente a través del baño de impregnación de la etapa (II-3) para formar un compuesto del componente (B) y el componente (A') impregnado con el mismo; y

30 (IV-3) pultrudir el compuesto obtenido continuamente a través de un molde para polimerizar térmicamente el componente (B) en una poli (fenileno éter éter cetona) (B'), en el que el componente (B) utilizado en la etapa (II-3) tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

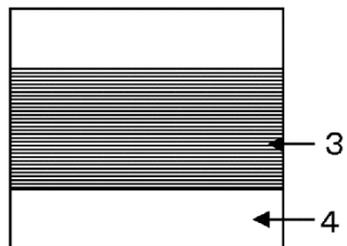
[Figura 1]



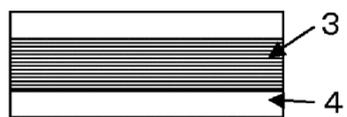
[Figura 2]



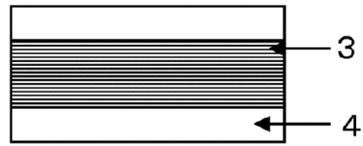
[Figura 3]



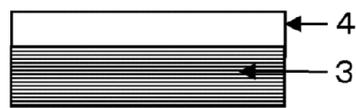
[Figura 4]



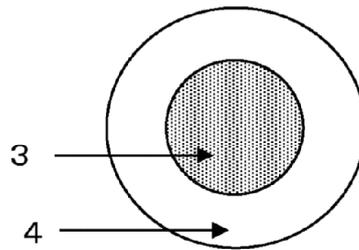
[Figura 5]



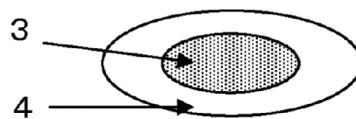
[Figura 6]



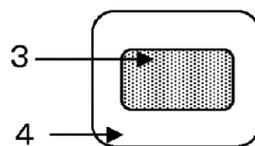
[Figura 7]



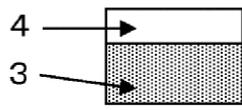
[Figura 8]



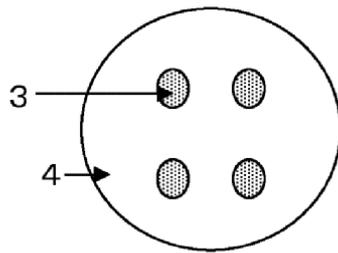
[Figura 9]



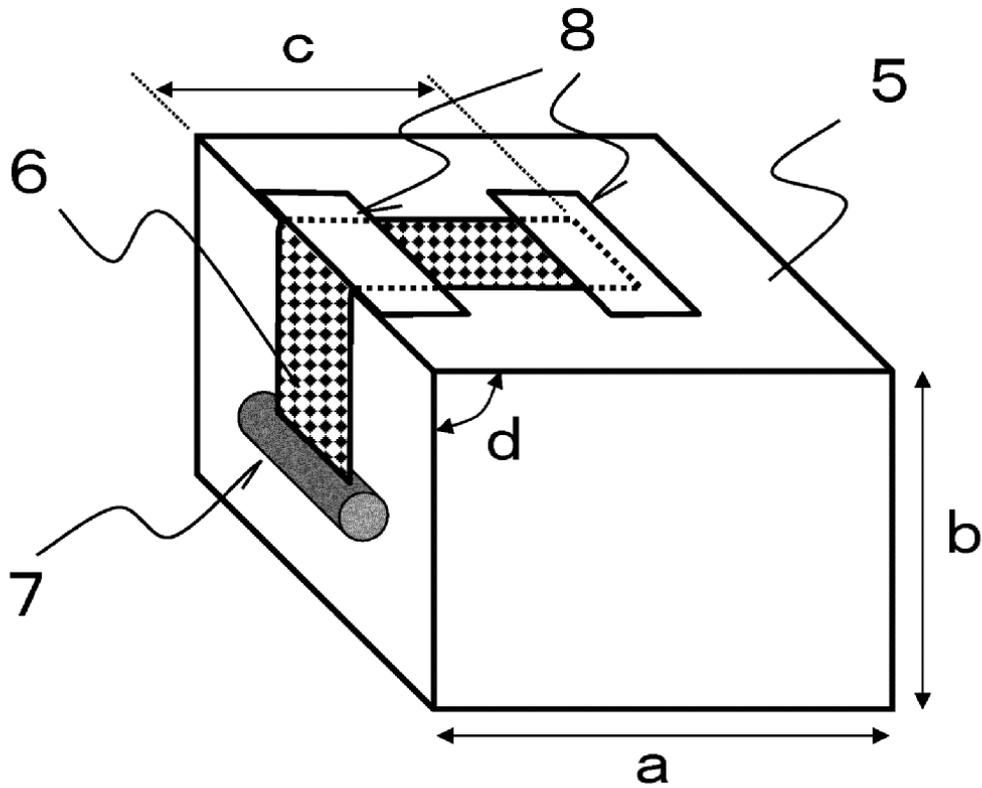
[Figura 10]



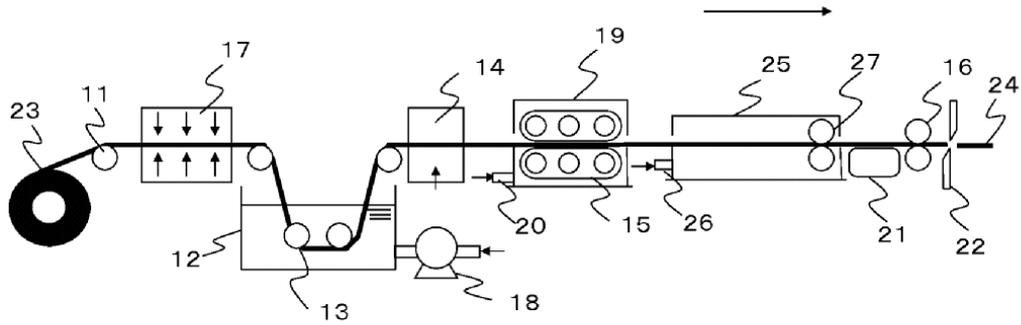
[Figura 11]



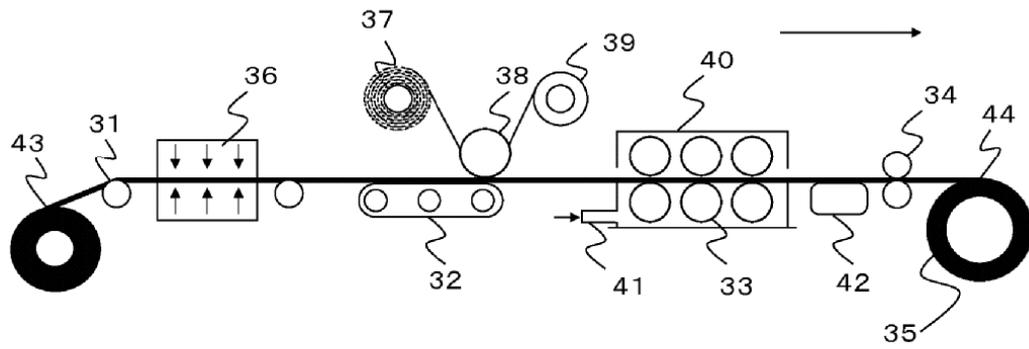
[Figura 12]



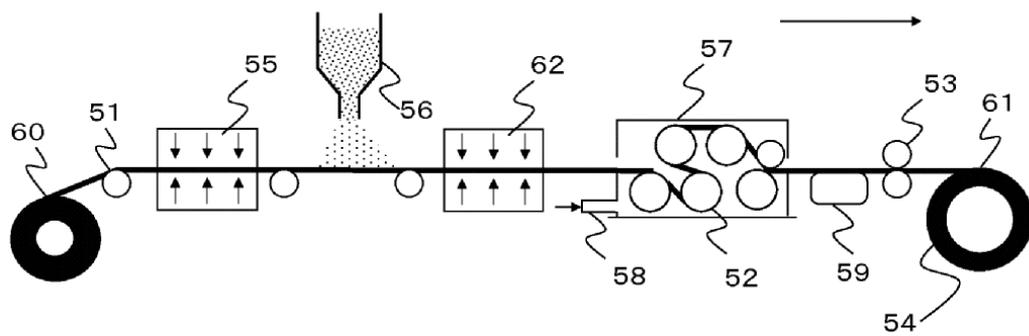
[Figura 13]



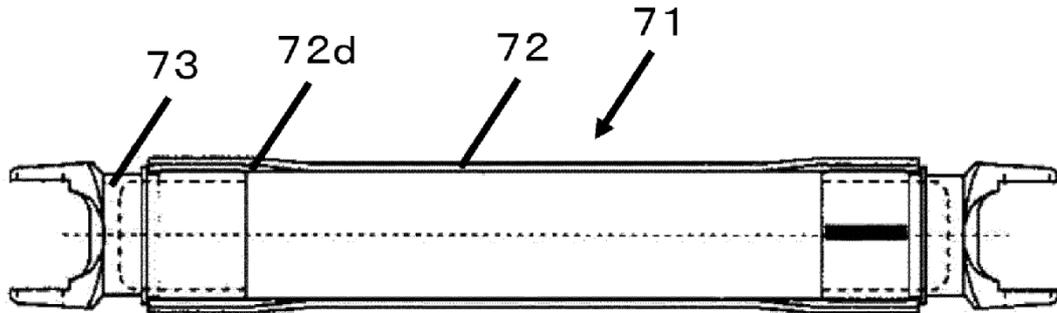
[Figura 14]



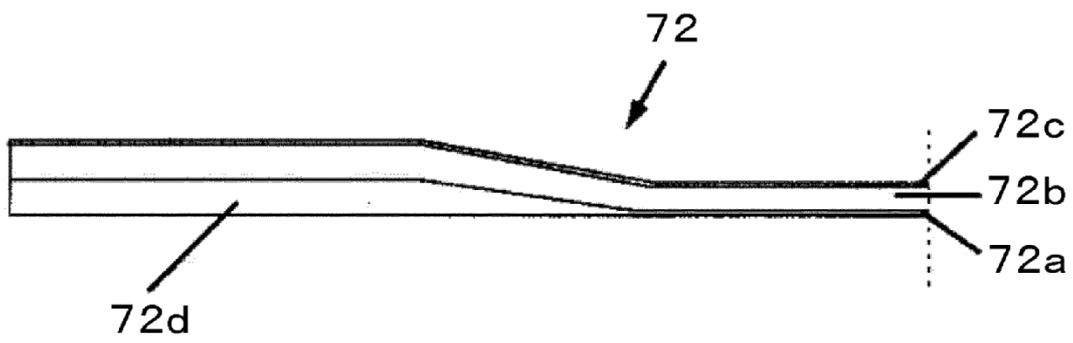
[Figura 15]

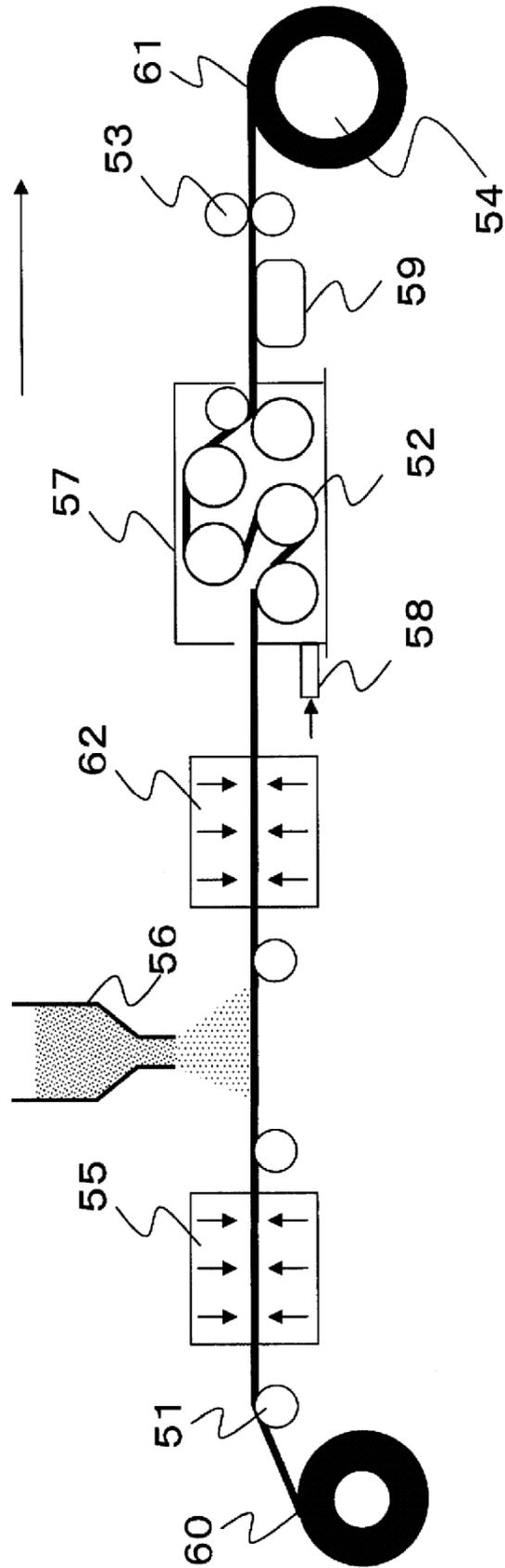


[Figura 16]



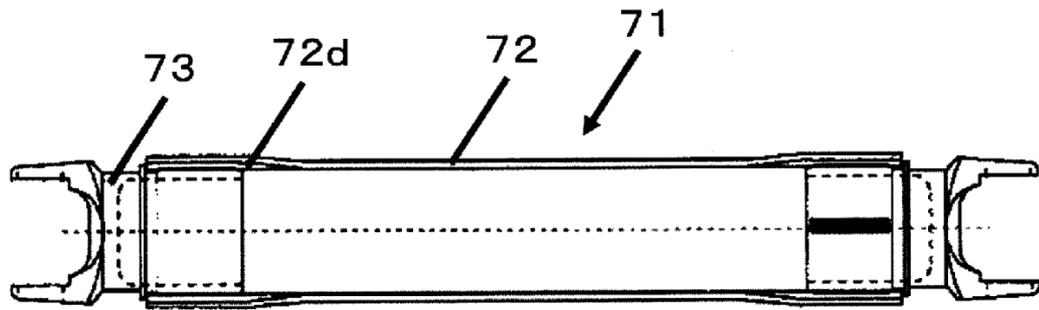
[Figura 17]





[Figura 15]

[Figura 16]



[Figura 17]

