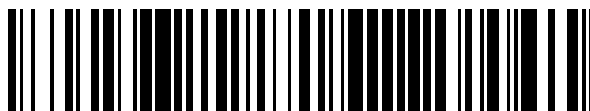


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 287**

51 Int. Cl.:

C08L 101/00 (2006.01)
C08G 81/00 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
C08K 7/06 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08L 71/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2011 PCT/JP2011/078247**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012 WO12081455**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2011 E 11849309 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2653503**

54 Título: **Método de producción de un producto curado compuesto**

30 Prioridad:

13.12.2010 JP 2010276775

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

24.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SANO, KENTARO;
MITSUTSUJI, YUKI y
HONMA, MASATO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 710 287 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

Método de producción de un producto curado compuesto

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un producto curado compuesto que usa una composición de resina y a un método para producir el producto curado compuesto. Más particularmente, se describe en el presente documento una composición de resina que tiene excelentes propiedades de moldeabilidad e impregnación y proporciona un producto curado compuesto que puede desmoldearse a una temperatura de curado; un producto curado compuesto que comprende la composición de resina; y un método para producir el producto curado compuesto.

Técnica anterior

15 Los materiales compuestos reforzados con fibra compuestos por una fibra de refuerzo y una resina de matriz tienen un peso ligero y muestran excelentes propiedades dinámicas; por lo tanto, son ampliamente usados en aplicaciones de artículos deportivos, aplicaciones aeroespaciales y aplicaciones industriales en general. Las fibras de refuerzo que se usan en estos materiales compuestos reforzados con fibra adoptan diversas formas de acuerdo con el uso y refuerzan los artículos moldeados. Como tales fibras de refuerzo, por ejemplo, se emplean fibras metálicas tales como fibras de aluminio y fibras de acero inoxidable, fibras orgánicas tales como fibras de aramida y fibras PBO, 20 fibras inorgánicas tales como fibras de carburo de silicio y fibras de carbono. Desde el punto de vista del equilibrio en la resistencia específica, la rigidez específica y la ligereza, se prefieren las fibras de carbono y entre ellas, las fibras de carbono basadas en poliacrilonitrilo se emplean adecuadamente.

25 Además, como una resina de matriz usada en estos materiales compuestos reforzados con fibra, por ejemplo, se emplean resinas termoestables y resinas termoplásticas, y estas resinas se producen cada una por un método diferente.

30 Como método para producir un material compuesto reforzado con fibra en el que se usa una resina termoestable como resina de matriz, se emplea por ejemplo, un método en el que una pluralidad de preimpregnados, cada uno de los cuales es un material intermedio en forma de lámina, en el que una fibra de refuerzo se impregna con una resina termoestable sin curar, se lamina y luego se cura con calor, un método de moldeo por transferencia de resina en el que se vierte una resina termoestable líquida en una fibra de refuerzo provista en un molde y luego se cura con calor, un método de enrollamiento de filamento en el que una fibra de refuerzo, que se sumerge y se impregna con 35 una resina líquida termoestable, se enrolla alrededor de un mandril y luego se cura con calor, o un método de pultrusión en el que una fibra de refuerzo se sumerge y se impregna con una resina termoestable líquida y luego se pasa a través de un molde calentado, curándose de ese modo con calor la resina termoestable.

40 En general, en comparación con las resinas termoplásticas, las resinas termoestables tienen un módulo elástico superior; sin embargo, son inferiores en términos de tenacidad y durabilidad. Entre las resinas termoestables, las resinas epoxídicas se han usado preferentemente desde el punto de vista de la adhesión con una fibra de refuerzo y, como método para mejorar la tenacidad y durabilidad de una resina epoxídica, se han probado métodos para mezclar una resina termoplástica en ella. Sin embargo, en estos métodos, dado que la viscosidad de la resina resultante se incrementa en gran medida, existen problemas de deterioro en la elaborabilidad y reducción de la 45 calidad causada por la generación de huecos, por ejemplo

DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR

DOCUMENTOS DE PATENTE

50 Por ejemplo, se propone un método en el que se añade un copolímero de estireno-butadieno-metacrilato de metileno o un copolímero de bloque de butadieno-metacrilato de metilo como resina termoplástica para permitir que se forme de manera estable una estructura fina separada por fases durante el proceso de curado de una resina epoxídica, lo que mejora en gran medida la tenacidad de la resina epoxídica resultante (documento de patente 1).

55 Además, por ejemplo, se conoce un método para preparar un preimpregnado en el que un poli(sulfuro de arileno) se convierte en forma de una suspensión en un medio de dispersión para facilitar la impregnación del mismo en una esterilla de fibra de vidrio (documento de patente 2) y un método para producir un laminado sin usar un preimpregnado preparando una lámina de un poli(sulfuro de arileno) que tenga un peso molecular relativamente bajo y laminando la lámina con un material de base de fibra (documento de patente 3).

60 Si bien, como método para producir un material compuesto reforzado con fibra en el que se usa una resina termoplástica como resina de matriz, se conoce un método para producir un artículo moldeado arbitrario usando un material de moldeo obtenido impregnando una fibra de refuerzo con una resina termoplástica, tal como un preimpregnado, un hilo, una esterilla de vidrio (GMT), un pellet compuesto o un pellet de fibra larga (por ejemplo, los documentos de patente 4 a 6). Dado que dicho material de moldeo se moldea fácilmente debido a las propiedades

de la resina termoplástica y no se somete a curado durante el almacenamiento como en el caso de las resinas termoestables; por lo tanto, dicho material de moldeo no impone una carga de almacenamiento y, de manera característica, produce un artículo de moldeo que tiene una alta tenacidad y una excelente capacidad de reciclado.

5 [Documento de patente 1] WO 2006/077153; [documento de patente 2] JP H5-39371;
 [documento de patente 3] JP H9-25346; [documento de patente 4] JP 2000-355629;
 [documento de patente 5] JP 2003-80519; y [documento de patente 6]
 JP 2010-121108. Los materiales de moldeo basados en polímeros de poli(sulfuro de arileno) también se divulgan
 10 en los documentos JP 2008-231237, JP 2008-231291 y JP 2008-222889.

Sumario de la invención

PROBLEMAS A RESOLVER POR LA INVENCION

15 En el método divulgado en el documento de patente 1, dado que la viscosidad se incrementa en gran medida mediante la adición de una resina termoplástica, la elaborabilidad del producto resultante tiende a deteriorarse notablemente. Por lo tanto, con el fin de minimizar el efecto sobre la elaborabilidad, la cantidad de la resina termoplástica que se debe añadir debe reducirse, de modo que el método no pueda transmitir una resina epoxídica con suficiente tenacidad.

20 En el método divulgado en el documento de patente 2, no solo se requieren equipos y tiempo para secar un medio de dispersión, sino que también es difícil eliminar el medio de dispersión por completo; por lo tanto, el método tiene el problema de que no se obtienen suficientes propiedades mecánicas debido a los huecos que se generan por evaporación del medio de dispersión en el momento de la laminación y el moldeo. Además, el método divulgado en
 25 el documento de patente 3 tiene problemas porque se requiere que el moldeo se lleve a cabo a alta temperatura y alta presión y que no se obtengan propiedades mecánicas satisfactorias debido a un defecto tal como una impregnación insuficiente.

30 Además, cuando se usa una resina termoplástica como se divulga en los documentos de patente 4 a 6, dado que la forma de la misma no se puede conservar su temperatura de fusión, la resina debe enfriarse en un molde, de modo que existe un problema de disminución en el ciclo de eficiencia. Además, también se conoce un método en el que se moldea una resina fundida presionando simultáneamente con su enfriamiento; sin embargo, dado que dicho método requiere la introducción de un aparato de fusión/calentamiento para la fusión y el calentamiento, existe el problema de una mayor inversión en equipos.

35 En vista de los problemas descritos anteriormente de la técnica anterior, en el presente documento se describe una composición de resina que tiene buenas propiedades de moldeabilidad e impregnación. Un objetivo de la presente invención es proporcionar un producto curado compuesto que comprende la composición de resina, que contiene una cantidad reducida de huecos y puede desmoldearse incluso a su temperatura de curado.

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

40 Con el fin de resolver los problemas descritos anteriormente, el método para producir un producto curado compuesto es de acuerdo con la reivindicación 1.

EFFECTOS DE LA INVENCION

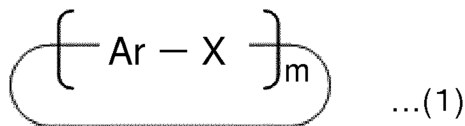
45 La composición de resina descrita en el presente documento tiene buenas propiedades de moldeabilidad e impregnación. Usando la composición de resina descrita en el presente documento, se puede producir un producto curado compuesto que tiene una cantidad reducida de huecos y que se puede desmoldar a su temperatura de curado. El producto compuesto curado de acuerdo con la presente invención obtenido usando la composición de resina es extremadamente útil para diversas partes y elementos, tales como aquellos componentes, elementos internos y chasis de instrumentos eléctricos y electrónicos, equipos de OA, dispositivos electrodomésticos, automóviles y aviones.

MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

55 La composición de resina descrita en el presente documento comprende (A) un componente a polimerizar, que contiene un compuesto representado por la fórmula (1) que se describe a continuación (en lo sucesivo, el
 60 componente (A) a polimerizar puede denominarse "el componente (A)"), y (B) una resina termoestable (en lo sucesivo, la resina termoestable (B) puede denominarse "el componente (B)"), y la composición de la resina tiene una constitución en la cual la cantidad del componente (A) es de 25 a 75 % en masa y la del componente (B) es de 75 a 25 % en masa, tomando la cantidad total de los componentes (A) y (B) como 100 % en masa. Además, los componentes (A) y (B) se caracterizan cada uno por ser capaces de experimentar una reacción para aumentar el
 65 peso molecular por sí solo cuando se calientan. En este caso, la expresión "componente a polimerizar" se refiere a un componente que se polimeriza para constituir una estructura de polímero. Al permitir que la composición de

resina descrita en el presente documento experimente una reacción por calentamiento, se puede obtener un producto curado compuesto en el que se conjugan una resina termoplástica y una resina termoplástica curada.

[Fórmula química 3]



5

(en la que Ar representa un arilo; y X representa al menos uno seleccionado de entre éteres, cetonas, sulfuros, sulfonas, amidas, carbonatos y ésteres)

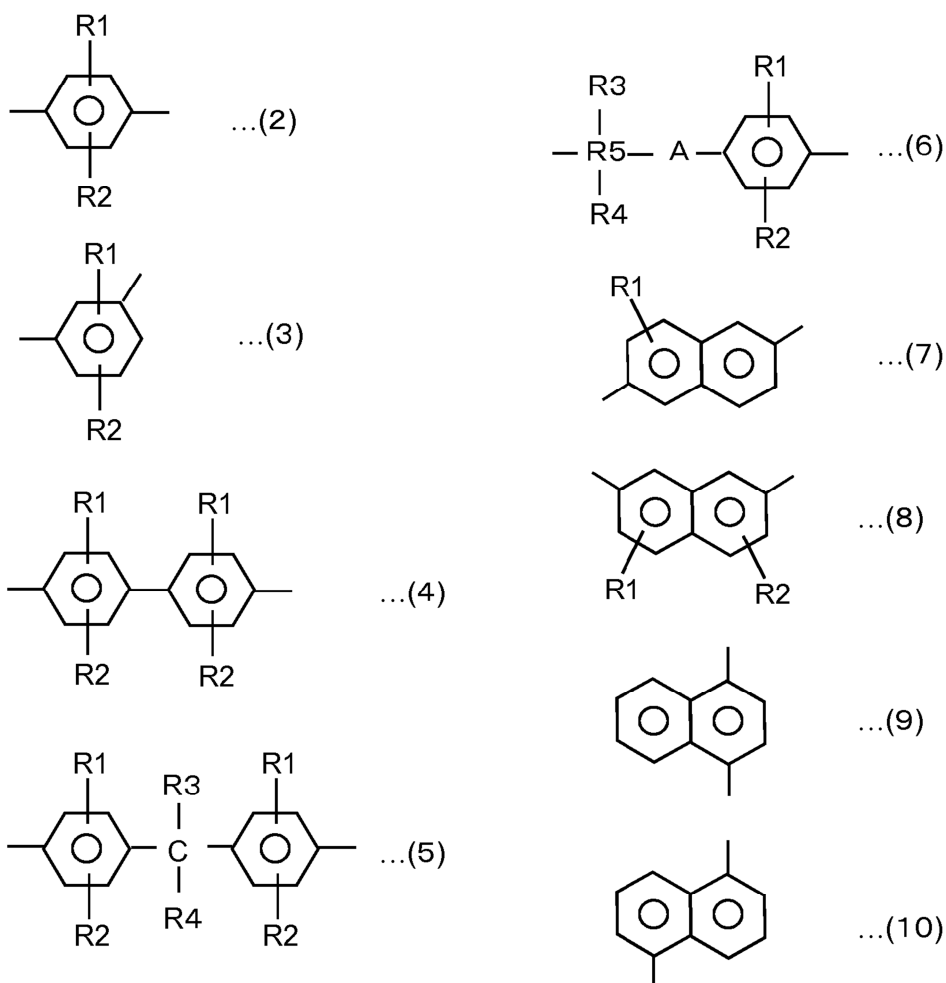
10 En primer lugar, se describen los constituyentes respectivos.

El compuesto descrito anteriormente de fórmula (1) usado en la presente invención contiene una unidad de repetición, -(Ar-X)-, como unidad estructural principal, preferentemente en una cantidad no inferior a 80 % en moles.

15 El componente (A) a polimerizar contiene dicho compuesto en una cantidad de al menos 50 % en peso, preferentemente no inferior a 70 % en peso, más preferentemente no inferior a 80 % en peso, aún más preferentemente no inferior a 90 % en peso. Ejemplos de Ar incluyen aquellas unidades que están representadas por las fórmulas (2) a (10) descritas a continuación, entre las cuales se prefiere una unidad representada por la fórmula (2). Además, ejemplos de X incluyen ésteres, carbonatos, amidas, éteres, cetonas, sulfuros y sulfonas, y X se puede seleccionar de acuerdo con las propiedades del producto curado compuesto que se obtendrá. Por ejemplo, los ésteres, los carbonatos y las amidas tienden a tener una excelente resistencia al impacto, y los éteres y las cetonas tienden a tener una excelente durabilidad y resistencia al agua, mientras que los sulfuros y las sulfonas tienden a tener excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la llama.

20

[Fórmula química 4]



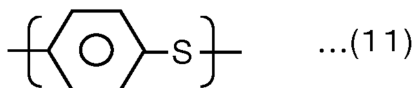
25

(en la que, R1, R2, R3 y R4 representan cada uno un sustituyente seleccionado de entre un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo arileno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono y un grupo halógeno; R1, R2, R3 y R4 pueden ser iguales o diferentes; y R5 representa una cadena alquílica que tiene de 1 a 12 átomos de carbono)

5 En este caso, en el compuesto de fórmula (1) descrito anteriormente, diferentes unidades de repetición de $-(Ar-X)-$ pueden estar contenidas al azar o en bloques, o en forma de una mezcla de los mismos. Además, las unidades de repetición de fórmulas (2) a (10) descritas anteriormente también pueden estar contenidas al azar o en bloques, o en forma de una mezcla de las mismas.

10 Ejemplos representativos del compuesto de fórmula (1) descrito anteriormente incluyen poli(sulfuros de fenileno) cíclicos, poli(fenilen sulfuro sulfonas) cíclicas, poli(fenilen sulfuro cetonas) cíclicas, poli(fenilen éter cetonas) cíclicas, poli(fenilen éter éter cetonas) cíclicas, poli(fenilen éter sulfonas) cíclicas, policarbonatos aromáticos cíclicos, tereftalatos de polietileno cíclicos y tereftalatos de polibutileno cíclicos, así como copolímeros aleatorios cíclicos y copolímeros de bloque cíclicos que contienen estos compuestos. Ejemplos de compuestos particularmente preferentes de fórmula (1) incluyen compuestos cíclicos que contienen, como unidad estructural principal, la unidad de sulfuro de p-fenileno representada por la siguiente fórmula (11) en una cantidad no inferior a 80 % en moles, particularmente no inferior a 90 % en moles.

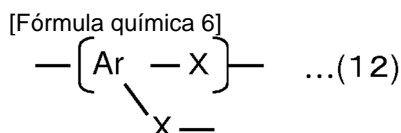
20 [Fórmula química 5]



25 El número de repeticiones, m, en la fórmula (1) descrita anteriormente no está particularmente restringido; sin embargo, es, de 2 a 50, más preferentemente, de 2 a 25, aún más preferentemente de 2 a 15. Como se describe a continuación, la conversión de un componente (A) en un polímero (A') por calentamiento se realiza preferentemente en o por encima de la temperatura a la cual el componente (A) se funde. Sin embargo, cuanto mayor es la m, más probable es que aumente la temperatura de fusión del componente (A); por lo tanto, es ventajoso controlar el número de repeticiones, m, en el intervalo descrito anteriormente, de modo que la conversión del componente (A) en el polímero (A') se pueda realizar a una temperatura más baja.

30 Además, el componente (A) puede contener, como el compuesto descrito anteriormente de fórmula (1), ya sea un solo compuesto que tiene un número único de repeticiones o una mezcla de compuestos cíclicos que tienen diferentes números de repeticiones; sin embargo, una mezcla de compuestos cíclicos que tienen diferentes números de repetición es más preferente porque tiende a tener una temperatura de fusión más baja que la de un solo compuesto que tiene un número único de repeticiones y el uso de una mezcla de compuestos cíclicos que tienen diferentes números de repeticiones puede disminuir la temperatura a la cual se realiza la conversión del componente (A) en el polímero (A').

40 Además del compuesto de fórmula (1) descrito anteriormente, el componente (A) también puede contener un oligómero que tiene una unidad de repetición, $-(Ar-X)-$, como una unidad estructural principal. El oligómero es preferentemente un homo-oligómero lineal o co-oligómero que contiene la unidad de repetición en una cantidad no inferior al 80 % en moles. Ejemplos de Ar incluyen las unidades descritas anteriormente de fórmulas (2) a (10). Mientras el componente (A) contenga la unidad de repetición, $-(Ar-X)-$, como unidad estructural principal, el componente (A) puede contener una pequeña cantidad de una unidad de derivación o unidad de reticulación representada por la siguiente fórmula (12).



50 Se prefiere que la cantidad de dicha unidad de derivación o unidad de reticulación a copolimerizar esté en el intervalo de 0 a 1 % en moles con respecto a 1 mol de la unidad, $-(Ar-X)-$. Además, el oligómero descrito anteriormente también puede ser cualquiera de un copolímero aleatorio, un copolímero de bloque y una mezcla de los mismos, que contiene la unidad de repetición descrita anteriormente.

55 Ejemplos representativos de los mismos incluyen oligómeros de poli(sulfuro de fenilo), oligómeros de poli(fenilen sulfuro sulfona), oligómeros de poli(fenilen sulfuro cetona), oligómeros de poli(fenilen éter cetona), oligómeros de poli(fenilenéter éter cetona), oligómeros de poli(fenilen éter sulfona), oligómeros de policarbonatos aromáticos, oligómeros de tereftalato de polietileno y oligómeros de tereftalato de polibutileno, así como copolímeros aleatorios,

copolímeros de bloque y mezclas de estos compuestos. Ejemplos de oligómeros particularmente preferentes incluyen oligómeros de poli(sulfuro de fenileno) que contienen una unidad de sulfuro de p-fenileno como unidad estructural principal del polímero en una cantidad no inferior a 80 % en moles, particularmente no inferior a 90 % en moles.

5 El oligómero descrito anteriormente tiene un peso molecular, en términos de peso molecular medio en peso, preferentemente inferior a 10.000, más preferentemente inferior a 8.000, aún más preferentemente inferior a 5.000. Si bien, el límite inferior del peso molecular medio en peso del oligómero descrito anteriormente es preferentemente no inferior a 300, más preferentemente no inferior a 400, aún más preferentemente no inferior a 500.

10 En los casos en que el componente (A) contiene el oligómero descrito anteriormente, se prefiere particularmente que la cantidad del oligómero sea inferior que la del compuesto descrito anteriormente de fórmula (1). Es decir, en el componente (A), la relación en peso del compuesto descrito anteriormente de fórmula (1) al oligómero descrito anteriormente (el compuesto de fórmula (1)/el oligómero) es preferentemente mayor que 1, más preferentemente no inferior a 2,3, aún más preferentemente no inferior a 4, pero aún más preferentemente no inferior a 9. Al usar dicho componente (A), se puede obtener fácilmente un polímero (A') que tiene un peso molecular medio en peso no inferior a 10.000.

20 El polímero (A') obtenido por dicho componente (A) es un homopolímero o un copolímero que contiene una unidad de repetición, $-(Ar-X)-$, como unidad estructural principal, preferentemente en una cantidad no inferior a 80 % en moles. Ejemplos de Ar incluyen aquellas unidades que están representadas por las fórmulas (2) a (10) descritas anteriormente, entre las cuales se prefiere particularmente una unidad representada por la fórmula (2). Además, ejemplos de X incluyen ésteres, carbonatos, amidas, éteres, cetonas, sulfuros y sulfonas, y X se puede seleccionar de acuerdo con las propiedades del producto curado compuesto que se obtendrá. Por ejemplo, los ésteres, los carbonatos y las amidas tienden a tener una excelente resistencia al impacto, y los éteres y las cetonas tienden a tener una excelente durabilidad y resistencia al agua, mientras que los sulfuros y las sulfonas tienden a tener excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la llama.

30 Siempre que el polímero (A') contenga esta unidad de repetición como unidad estructural principal, el polímero (A') puede contener una pequeña cantidad de una unidad de derivación o unidad de reticulación representada por la fórmula (12) descrita anteriormente. Se prefiere que la cantidad de dicha unidad de derivación o unidad de reticulación a copolimerizar esté en el intervalo de 0 a 1 % en moles con respecto a 1 mol de la unidad, $-(Ar-X)-$.

35 Además, en la presente invención, el polímero (A') también puede ser cualquiera de un copolímero aleatorio, un copolímero de bloque y una mezcla de los mismos, que contiene la unidad de repetición descrita anteriormente.

40 Ejemplos representativos de los mismos incluyen sulfuros de polifenileno, poli(fenileno sulfuro sulfonas), poli(fenileno sulfuro cetonas), poli(fenileno éter cetonas), poli(fenileno éter éter cetonas), poli(fenileno éter sulfonas), policarbonatos aromáticos, tereftalatos de polietileno y tereftalatos de polibutileno, así como copolímeros aleatorios, copolímeros de bloque y mezclas de estos compuestos. Ejemplos de polímeros particularmente preferentes incluyen sulfuros de polifenileno que contienen, como unidad estructural principal del polímero, la unidad de sulfuro de p-fenileno de fórmula (11) descrita anteriormente en una cantidad no inferior a 80 % en moles, particularmente no inferior a 90 % en moles.

45 El polímero (A') tiene un peso molecular, en términos de peso molecular medio en peso, preferentemente no inferior a 10.000, más preferentemente no inferior a 15.000, aún más preferentemente no inferior a 17.000. Cuando el peso molecular medio en peso no es inferior a 10.000, el producto curado compuesto resultante muestra excelentes propiedades tales como tenacidad y resistencia a la llama.

50 Además, cuando el componente (A) se convierte en el polímero (A'), la tasa de conversión es preferentemente no inferior al 70 %, más preferentemente no inferior al 80 %, aún más preferentemente no inferior al 90 %. Cuando la tasa de conversión no es inferior al 70 %, el polímero resultante (A') puede tener las propiedades descritas anteriormente.

55 El polímero (A') se obtiene aumentando el peso molecular del componente (A) con calentamiento y esta reacción puede facilitarse usando un compuesto que tenga la capacidad de generar radicales como un catalizador de polimerización. Como tal catalizador de polimerización, se usa un compuesto de metal de transición de valencia cero. En la presente invención, el componente (A) se calienta en presencia de un compuesto de metal de transición de valencia cero, ya que el polímero (A') se puede obtener así fácilmente. En la presente invención, la composición de resina usada incluye un compuesto de metal de transición de valencia cero.

65 Como metal de transición de valencia cero, se emplea preferentemente un metal que pertenece a los grupos 8 a 11 y a los períodos 4 a 6 de la tabla periódica. Ejemplos de dichas especies de metales incluyen níquel, paladio, platino, hierro, rutenio, rodio, cobre, plata y oro. Como el compuesto de metal de transición de valencia cero, son adecuados diversos complejos, y sus ejemplos incluyen complejos que contienen, como ligando, trifenilfosfina, tri-*t*-butilfosfina, triciclohexilfosfina, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, dibencilidenoacetona,

dimetoxidibencilideneacetona, ciclooctadieno o carbonilo. Ejemplos específicos incluyen bis(dibencilidenoacetona)paladio, tris(dibencilidenoacetona)dipaladio, tetraquis(trifenilfosfina)paladio, bis(tri-t-butilfosfina)paladio, bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio, bis(triciclohexilfosfina)paladio, [P,P'-1,3-bis(di-i-propilfosfino)propano][P-1,3-bis(di-i-propilfosfino)propano]paladio, dímero de 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno(1,4-naftoquinona)paladio, dímero de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno(1,4-naftoquinona)paladio, bis(3,5,3',5'-dimetoxidibencilidenoacetona)paladio, bis(tri-t-butilfosfina)platino, tetraquis(trifenilfosfina)platino, tetraquis(trifluorofosfina)platino, etilenbis(trifenilfosfina)platino, complejo de platino-2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrasiloxano, tetraquis(trifenilfosfina)níquel, tetraquis(trifenilfosfita)níquel, bis(1,5-ciclooctadieno)níquel, dodecarbonilo de trihierro, pentacarbonilo de hierro, dodecarbonilo de tetrarodio, hexadecacarbonilo de hexarodio y dodecacarbonilo de trirutenio. Estos catalizadores de polimerización pueden usarse individualmente, o pueden usarse dos o más de los mismos como una mezcla o en combinación.

Como tal catalizador de polimerización, se puede añadir el compuesto de metal de transición de valencia cero descrito anteriormente, o se puede formar el compuesto de metal de transición de valencia cero en el sistema. Ejemplos de un método para formar un compuesto de metal de transición de valencia cero dentro del sistema como en el último caso incluyen un método para formar un complejo de un metal de transición dentro del sistema añadiendo un compuesto de metal de transición como una sal de un metal de transición y un compuesto que funciona como un ligando y un método en el que se añade un complejo formado por un compuesto de metal de transición tal como una sal de un metal de transición y un compuesto que funciona como un ligando. Dado que las sales de metales de transición no valentes a cero no facilitan la conversión del componente (A), se requiere que se añada un compuesto que funciona como un ligando. Ejemplos de un compuesto de metal de transición, el ligando y el complejo formado por un compuesto de metal de transición y un ligando, que se usan en la presente invención, se enumeran a continuación. Ejemplos de un compuesto de metal de transición para formar un compuesto de metal de transición de valencia cero en el sistema incluyen acetatos y haluros de diversos metales de transición. En este caso, ejemplos de especies de metales de transición incluyen acetatos y haluros de níquel, paladio, platino, hierro, rutenio, rodio, cobre, plata y oro, y ejemplos específicos de los mismos incluyen acetato de níquel, cloruro de níquel, bromuro de níquel, yoduro de níquel, sulfuro de níquel, acetato de paladio, cloruro de paladio, bromuro de paladio, yoduro de paladio, sulfuro de paladio, cloruro de platino, bromuro de platino, acetato de hierro, cloruro de hierro, bromuro de hierro, yoduro de hierro, acetato de rutenio, cloruro de rutenio, bromuro de rutenio, acetato de rodio, cloruro de rodio, bromuro de rodio, acetato de cobre, cloruro de cobre, bromuro de cobre, acetato de plata, cloruro de plata, bromuro de plata, acetato de oro, cloruro de oro y bromuro de oro. Además, el ligando que se añade simultáneamente para formar un compuesto de metal de transición de valencia cero en el sistema no está particularmente restringido siempre que genere un metal de transición de valencia cero cuando el compuesto (A) y el compuesto de metal de transición se calientan; sin embargo, el ligando es preferentemente un compuesto básico y ejemplos del mismo incluyen trifenilfosfina, tri-t-butilfosfina, triciclohexilfosfina, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, dibencilidenoacetona, carbonato de sodio y etilendiamina. Además, los ejemplos de un complejo formado por un compuesto de metal de transición y un compuesto que funciona como un ligando incluyen complejos compuestos por las diversas sales de metales de transición y ligandos descritos anteriormente. Ejemplos específicos de dichos complejos incluyen diacetato de bis(trifenilfosfina)paladio, dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio, dicloruro de [1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio, dicloruro de [1,1-bis(difenilfosfino)ferroceno]paladio, dicloruro de [1,5'-ciclooctadieno]paladio, dicloruro de bis(etilendiamina)paladio, dicloruro de bis(trifenilfosfina)níquel, dicloruro de [1,2-bis(difenilfosfino)etano]níquel, dicloruro de [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]níquel y dicloruro(1,5'-ciclooctadieno)platino. Estos catalizadores de polimerización y ligandos pueden usarse individualmente, o pueden usarse dos o más de los mismos como una mezcla o en combinación.

El estado de valencia de un compuesto de metal de transición se puede determinar mediante análisis de estructura fina de absorción de rayos X (XAFS). El compuesto de metal de transición, la mezcla de un compuesto de metal de transición y el componente (A) o la mezcla de un compuesto de metal de transición y el polímero (A'), que se usa como catalizador en la presente invención, se pueden analizar mediante irradiación de rayos X y comparando los picos máximos del coeficiente de absorción en espectros de absorción normalizados.

Por ejemplo, cuando se evalúa la valencia de un compuesto de paladio, es efectivo comparar los espectros de absorción relacionados con la estructura de borde cercano de absorción de rayos X (XANES) del borde L₃ (borde Pd-L₃ XANES), y la valencia se puede determinar comparando los picos máximos de absorción que se obtienen cuando el punto en el que la energía de los rayos X es de 3.173 eV se toma como referencia y el coeficiente de absorción medio en el intervalo de 3.163 a 3.168 eV y el coeficiente de absorción medio en el intervalo de 3.191 a 3.200 eV se normalizan en 0 y 1, respectivamente. En el caso del paladio, un compuesto de paladio de valencia cero tiende a mostrar un pico máximo más pequeño del coeficiente de absorción normalizado en comparación con un compuesto de paladio divalente, y un compuesto de metal de transición que tiene un mayor efecto de facilitar la conversión de poli(sulfuro de arileno) cíclico tiende a mostrar un pico máximo más pequeño. Se especula que esto es porque un espectro de absorción relacionado con XANES corresponde a la transición de un electrón de capa interna a un orbital vacante y la intensidad del pico de absorción está influenciada por la densidad del electrón del orbital d.

Para permitir que un compuesto de paladio facilite la conversión del componente (A) en el polímero (A'), el pico máximo del coeficiente de absorción normalizado es preferentemente no mayor que 6, más preferentemente no

mayor que 4, aún más preferentemente no mayor que 3, y en este intervalo, se puede facilitar la conversión del componente (A).

5 De manera específica, el cloruro de paladio divalente que no facilita la conversión del componente (A) muestra un pico máximo de 6,32, mientras que el tris(dibencilidenoacetona)dipaladio de valencia cero, el tetraquis(trifenilfosfina)paladio y el bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio que facilita la conversión del componente (A) muestra un pico máximo de 3,43, 2,99 y 2,07, respectivamente.

10 Además, como catalizador de polimerización del componente (A), también se prefiere un iniciador de polimerización aniónico. El iniciador de polimerización aniónico puede ser, por ejemplo, una sal de metal alcalino tal como una sal de metal alcalino inorgánico o una sal de metal alcalino orgánico. Ejemplos de la sal de metal alcalino inorgánico incluyen haluros de metal alcalino tales como fluoruro de sodio, fluoruro de potasio, fluoruro de cesio y cloruro de litio, y ejemplos de la sal de metal alcalino orgánico incluyen alcóxidos de metal alcalino tales como metóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de sodio, etóxido de potasio, *terc*-butóxido de sodio y *terc*-butóxido de potasio; fenóxidos de metales alcalinos tales como fenóxido de sodio, fenóxido de potasio, 4-fenoxifenóxido de sodio y 4-fenoxifenóxido de potasio; y acetatos de metales alcalinos tales como acetato de litio, acetato de sodio y acetato de potasio.

20 La concentración a la que se usa el catalizador de polimerización varía dependiendo del peso molecular deseado del polímero (A') y el tipo del catalizador de polimerización; sin embargo, generalmente es de 0,001 a 20 % en moles, preferentemente de 0,005 a 15 % en moles, más preferentemente de 0,01 a 10 % en moles, con respecto a la cantidad de X en el componente (A). Cuando la concentración es de 0,001 % en moles o superior, el componente (A) se convierte suficientemente en el polímero (A'), y cuando la concentración es de 20 % en moles o inferior, el polímero resultante (A') puede tener las propiedades descritas anteriormente.

25 El catalizador de polimerización descrito anteriormente se puede añadir tal como está, y después de añadirse al componente (A), se prefiere que el catalizador de polimerización se disperse uniformemente en la mezcla resultante. Ejemplos de un método para dispersar uniformemente el catalizador de polimerización incluyen un método de dispersión mecánica y un método de dispersión que usa un disolvente. Ejemplos específicos del método de dispersión mecánica incluyen aquellos métodos que utilizan un pulverizador, un agitador, un mezclador, un sacudidor o un mortero, y ejemplos específicos del método de dispersión que usan un disolvente incluyen un método en el cual el componente (A) se disuelve o dispersa en un disolvente adecuado y una cantidad prescrita de catalizador de polimerización se añade al mismo, seguido de la eliminación del disolvente. Además, en los casos en los que el catalizador de polimerización está en forma de un sólido cuando se dispersa, con el fin de permitir una dispersión más uniforme, se prefiere que el catalizador de polimerización tenga un tamaño medio de partícula no mayor a 1 mm.

40 El componente (B) usado en la presente invención no está particularmente restringido, y ejemplos del mismo incluyen resinas epoxídicas, resinas de viniléster, resinas de fenol, resinas de bismaleimida, resinas de éster de cianato y resinas de poliimida.

45 La expresión "resina termoestable" usada en el presente documento se refiere a una resina que experimenta una reacción de reticulación tridimensional y aumenta su peso molecular y no se funde cuando se calienta de nuevo. Por ejemplo, en las resinas epoxídicas, el llamado compuesto de base como el éter diglicidílico de bisfenol A solo no se puede convertir en una macromolécula por calentamiento habitual; por lo tanto, dicho compuesto no se puede considerar como una resina termoestable y se puede convertir en una resina termoestable mezclando un agente de curado y/o un catalizador. Entre las resinas descritas anteriormente, desde el punto de vista de la resistencia al calor, se prefieren las resinas epoxídicas, las resinas de bismaleimida y las resinas de poliimida.

50 Además, el componente (B) también puede contener otra(s) carga(s) o aditivo(s) en una cantidad tal que no afecte negativamente a los objetivos de la presente invención. Ejemplos de los mismos incluyen una carga inorgánica, un retardador de llama, un agente transmisor de conductividad, un agente de nucleación de cristales, un absorbente de rayos ultravioleta, un antioxidante, un agente de amortiguación, un agente antibacteriano, un repelente de insectos, un desodorante, un inhibidor de coloración, un estabilizador de calor, un agente de liberación de molde, un agente antiestático, un plastificante, un lubricante, un agente colorante, un pigmento, un colorante, un agente espumante, un agente antiespumante y un agente de acoplamiento.

60 La composición de resina descrita en el presente documento comprende, tomando la cantidad total de los componentes (A) y (B) como 100 % en masa, del 25 a 75 % en masa del componente (A) y del 75 a 25 % en masa del componente (B).

Además, la composición de resina descrita en el presente documento también puede contener (C) una fibra de refuerzo (en lo sucesivo, la fibra de refuerzo (C) puede denominarse "el componente (C)") en una cantidad tal que no afecte negativamente los efectos de la presente invención.

65 El componente (C) no está particularmente restringido, y pueden emplearse fibras que tengan alta resistencia y alto

módulo elástico, tales como las fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibra de alúmina, fibra de carburo de silicio, fibras de boro y fibras metálicas. Estas fibras pueden usarse individualmente, o pueden usarse dos o más de las mismas en combinación. Entre ellas, desde el punto de vista de los efectos de mejorar las propiedades dinámicas y reducir el peso del artículo moldeado resultante, se prefieren las fibras de carbono tales como fibras de carbono basadas en PAN, fibras de carbono basadas en brea y fibras de carbono basadas en rayón y, desde el punto de vista del equilibrio entre la resistencia y el módulo elástico del artículo moldeado resultante, las fibras de carbono basadas en PAN son las más preferentes. Además, con el fin de transmitir conductividad eléctrica, también se puede usar una fibra de refuerzo recubierta de un metal tal como níquel, cobre o iterbio.

La morfología y la alineación del componente (C) no están particularmente restringidas. Como el componente (C), por ejemplo, una estructura de fibra tal como una fibra continua paralela unidireccional, un solo cable, un tejido, un tejido de punto, un tejido no tejido, una esterilla o un trenzado. En particular, para aquellas aplicaciones en las que se requiere una alta resistencia específica y un alto módulo elástico específico, se prefiere que el componente (C) esté en forma de una fibra continua. En este caso, la más adecuado es una fibra de refuerzo que tenga una alineación paralela unidireccional; sin embargo, en la presente invención, una alineación de una tela (tejido) también es adecuada debido a su facilidad de manejo.

En la presente invención, se produce un producto curado compuesto permitiendo que la composición de resina descrita anteriormente reaccione por calentamiento.

En primer lugar, como etapa (I), se obtiene una composición de resina mezclando los componentes (A) y (B) descritos anteriormente. En este caso, la etapa (I) no está particularmente restringida siempre que los componentes (A) y (B) descritos anteriormente estén dispersos de manera uniforme. Ejemplos de un método para lograr una dispersión uniforme incluyen un método en el que los componentes (A) y (B) se funden por calor para dispersarse; un método en el que los componentes (A) y (B) están dispersos mecánicamente; y un método en el que los componentes (A) y (B) se dispersan usando un disolvente. Entre ellos, se prefiere un método en el que los componentes (A) y (B) se funden por calor para dispersarse, y ejemplos específicos de dicho método incluyen el uso de un extrusor o un amasador. En este caso, se prefiere que la temperatura de calentamiento no sea superior a la temperatura de reacción de los componentes (A) y (B). Además, cuando la temperatura de reacción es inferior al punto de fusión del componente (A) o el componente (B), se prefiere que un agente de curado y/o un catalizador se añada y se mezcle después de enfriar el producto de reacción.

A continuación, como etapa (II), se obtiene un producto curado compuesto permitiendo que la composición de resina así obtenida reaccione por calentamiento. Las condiciones en la etapa (II) afectan la tasa de conversión descrita anteriormente del componente (A) en el polímero (A') en el producto curado compuesto resultante. Cuando el componente (B) experimenta reacción y se cura antes de que la reacción del componente (A) progrese, el componente (A) permanece como está en el producto curado compuesto resultante. Por otro lado, cuando el componente (B) experimenta reacción y se cura simultáneamente con o después de la reacción del componente (A), el componente (A) permanece en forma de convertirse en el polímero (A') en el producto curado compuesto resultante.

Además, en la presente invención, se usa una temperatura de calentamiento no inferior a 150 °C y no superior a 380 °C. La temperatura de calentamiento es preferentemente no inferior a 180 °C. Al aplicar este intervalo de temperatura de calentamiento del límite inferior, se puede obtener un producto curado compuesto en un corto tiempo. Además, dado que no es probable que se produzca una reacción secundaria, tal como la reacción de descomposición, se puede inhibir el deterioro de las propiedades del producto curado compuesto resultante. El límite superior de la temperatura de calentamiento no es superior a 380 °C, preferentemente no superior a 360 °C, en particular preferentemente no superior a 300 °C. Al aplicar este intervalo de temperatura de calentamiento del límite superior, es probable que se inhiban los efectos adversos, tal como la reacción de descomposición.

El tiempo de reacción no se puede prescribir generalmente porque varía dependiendo de las propiedades de los componentes (A) y (B) que se van a usar y las condiciones tales como la temperatura de calentamiento; sin embargo, se prefiere que el tiempo de reacción se establezca de tal manera que la reacción de descomposición se inhiba tanto como sea posible. El tiempo de calentamiento es, por ejemplo, de 0,01 a 100 horas, preferentemente de 0,05 a 20 horas, más preferentemente de 0,05 a 10 horas. Usando la composición de resina preferente de la presente invención, el calentamiento puede realizarse en 2 horas o menos. Ejemplos del tiempo de calentamiento incluyen no más de 2 horas, no más de 1 hora, no más de 0,5 horas, no más de 0,3 horas y no más de 0,2 horas.

Además, la conversión de la composición de resina en un producto curado compuesto se puede realizar en una condición en la que sustancialmente no hay disolvente presente. Cuando la conversión se realiza en tal condición, la composición de resina se puede calentar en un corto tiempo y se alcanza una alta velocidad de reacción, de modo que es probable que se obtenga un producto curado compuesto en un corto tiempo. La expresión "condición en la que sustancialmente no hay disolvente presente" significa que la cantidad de un disolvente en la composición de resina no es mayor que 10 % en peso, más preferentemente no mayor que 3 % en peso, aún más preferentemente no mayor que 1 % en peso.

Se prefiere que el calentamiento se realice en una atmósfera no oxidante. Al realizar el calentamiento en una atmósfera no oxidante, la aparición de reacciones secundarias indeseables, como la reacción de reticulación y las reacciones de descomposición, tiende a inhibirse. La expresión "atmósfera no oxidante" usada en el presente documento se refiere a una atmósfera que tiene una concentración de oxígeno no superior al 5 % en volumen, preferentemente no superior al 2 % en volumen y más preferentemente una atmósfera que no contiene sustancialmente oxígeno, es decir, una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón. Entre ellas, particularmente desde el punto de vista de la eficiencia económica y la facilidad de manejo, se prefiere una atmósfera de nitrógeno. Además, el calentamiento también se puede realizar bajo presión aumentada. En los casos en que el calentamiento se realiza bajo presión aumentada, se prefiere que la presión se aumente después de que se establezca una atmósfera no oxidante en el sistema de reacción. En este caso, la expresión "bajo presión aumentada" significa que el sistema en el cual se lleva a cabo la reacción es más alto que la presión atmosférica. El límite superior de la presión no está particularmente restringido; sin embargo, desde el punto de vista de la facilidad de manejo del aparato de reacción, la presión preferentemente no es superior a 0,2 MPa. Cuando el calentamiento se realiza en tal condición, no es probable que el catalizador de polimerización se vaporice en el momento del calentamiento, por lo que se puede obtener un producto curado compuesto en un corto tiempo.

Además, en el caso de una composición de resina que contiene el componente (C) además de los componentes (A) y (B) descritos anteriormente, la composición de resina se obtiene preferentemente realizando una etapa (I') en la que una mezcla obtenida en la etapa (I) se impregna en el componente (C) y luego la etapa (II). Posteriormente, se obtiene un producto curado compuesto permitiendo que dicha composición de resina reaccione por calentamiento.

La etapa de impregnar una mezcla obtenida en la etapa (I) no está particularmente restringida, y se puede emplear un método en el que el componente (C) se sumerge en los componentes fundidos (A) y (B) o un método en el que el componente (C) se sumerge en los componentes (A) y (B) que se disuelven en un disolvente y el disolvente se evapora posteriormente.

Además, en los casos en que el componente (C) es una fibra continua paralela unidireccional, el componente (C) se puede someter a una apertura antes de la etapa (I') descrita anteriormente. El término "apertura" usado en el presente documento se refiere a una operación que separa los filamentos del componente (C) y se espera que dicha operación de apertura tenga el efecto de mejorar aún más las propiedades de impregnación de la composición de resina. El método de apertura de la fibra del componente (C) no está particularmente restringido y, por ejemplo, se puede emplear un método en el cual un par de rollos cóncavo-convexo pasa a través de la fibra alternativamente, un método en el que se usa un rollo de tipo tambor, un método en el que la fluctuación de la tensión se aplica a la oscilación axial, un método en el que la tensión del componente (C) se hace fluctuar usando dos cuerpos de fricción que se mueven verticalmente de un lado a otro o un método en el que se sopla aire contra el componente (C).

El método de moldeo de la composición de resina no está particularmente restringido. Se puede emplear un método de moldeo que tenga una excelente productividad, tales como moldeo por inyección, moldeo en autoclave, moldeo por presión, moldeo de enrollamiento de filamentos, moldeo por estampado o moldeo por transferencia de resina (MTR), y estos métodos de moldeo también se pueden usar en combinación.

Un producto compuesto curado obtenido mediante el curado de la composición de resina comprende, tomar la cantidad total del componente (A) descrito anteriormente y/o el polímero (A') obtenido por polimerización del componente (A) solo y un producto curado (B') obtenido por reacción del componente (B) descrito anteriormente como 100 % en masa, 25 a 75 % en masa del componente (A) y/o el polímero (A') y 75 a 25 % en masa del producto curado (B'). Se prefiere que el componente (A) se convierta en el polímero (A') en el componente (B'); sin embargo, el efecto de mejorar las propiedades se puede lograr a un determinado nivel incluso cuando el componente (A) existe tal como está en el producto curado compuesto.

Ejemplos del artículo moldeado obtenido por el método de moldeo descrito anteriormente incluyen componentes, elementos y placas exteriores de automóviles, tales como diversos módulos (por ejemplo, panel de instrumentos, viga de puerta, cubierta, carcasa de la lámpara, carcasa del pedal, soporte del radiador, cubierta de llanta de repuesto y alerón delantero), tapas de culata, depósitos de cojinetes, colectores de admisión y pedales; componentes relacionados con el avión, elementos y placas exteriores, tales como vainas del tren de aterrizaje, aletas, alerones, bordes, escaleras, fallas y nervaduras; herramientas tales como llaves inglesas; aparatos y componentes eléctricos para el hogar/oficina, tales como teléfonos, facsímiles, grabadoras de video, fotocopiadoras, televisores, hornos de microondas, equipos acústicos, artículos de tocador, discos ópticos, refrigeradores y acondicionadores de aire; y componentes de instrumentos eléctricos/electrónicos representados mediante el chasis usados en ordenadores personales y teléfonos móviles y soportes para el teclado que soportan un teclado en un ordenador personal.

Ejemplos

(1) Evaluación de la desmoldabilidad del producto curado compuesto

Se proporcionó una evaluación de "no desmoldable" cuando el producto curado compuesto obtenido se fundió y no

pudo conservar la forma cuando se calentó nuevamente a su temperatura de curado.

(2) Medición de la porosidad del producto curado compuesto

- 5 Para el patrón que se evaluó como "desmoldable" en el (1) descrito anteriormente, la porosidad (%) del producto curado compuesto se determinó de acuerdo con el método de prueba de ASTM D2734 (1997).

La porosidad de un producto curado compuesto se evaluó basándose en los siguientes criterios, en los que las evaluaciones de "A" a "C" fueron satisfactorias.

10

- A: de 0 a menos del 5 %
- B: de 5 % a menos del 20 %
- C: de 20 % a menos del 40 %
- P: no inferior al 40 %

15

Ejemplo de referencia 1 (preparación de poli(sulfuros de fenileno) cíclicos (A)-1 y (A)-2)

Preparación de (A)-1

- 20 A un autoclave de acero inoxidable equipado con un agitador, se cargaron 14,03 g (0,120 mol) de una solución acuosa de hidrosulfuro de sodio al 48 % en peso, 12,50 g (0,144 mol) de una solución acuosa al 48 % en peso preparada con hidróxido de sodio al 96 %, 615,0 g (6,20 mol) de N-metil-2-pirrolidona (NMP) y 18,08 g (0,123 mol) de p-diclorobenceno (p-DCB). El recipiente de reacción se reemplazó completamente con nitrógeno y luego se selló herméticamente bajo gas nitrógeno.

25

Mientras se agitaban los materiales cargados a 400 rpm, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó de la temperatura ambiente a 200 °C durante un período de aproximadamente 1 hora. En este punto, la presión dentro del recipiente de reacción era de 0,35 MPa en términos de presión manométrica. A continuación, la temperatura del recipiente de reacción se elevó de 200 °C a 270 °C durante un período de aproximadamente 30 minutos. La presión dentro del recipiente de reacción en este punto fue de 1,05 MPa en términos de presión manométrica. Después de mantener el recipiente de reacción a 270 °C durante 1 hora, el recipiente de reacción se enfrió rápidamente hasta casi la temperatura ambiente, y luego se recuperaron los contenidos.

30

- 35 Los contenidos así obtenidos se analizaron mediante cromatografía de gases y cromatografía líquida de alto rendimiento. Como resultado, se encontró que la tasa de consumo del monómero, p-DCB, era del 93 % y que la tasa de producción de un PPS cíclico era del 18,5 %, suponiendo que todos los componentes de azufre en la mezcla de reacción se convirtieron en PPS cíclicos.

40

Después de diluir 500 g de los contenidos así obtenidos con aproximadamente 1.500 g de agua de intercambio iónico, el producto resultante se filtró a través de un filtro de vidrio que tiene un tamaño de abertura de malla medio de 10 a 16 µm. Los componentes depositados sobre el filtro se dispersaron en aproximadamente 300 g de agua de intercambio iónico y la dispersión resultante se agitó a 70 °C durante 30 minutos. La misma operación de filtrado que se describió anteriormente se repitió un total de tres veces para obtener un sólido blanco. Este sólido blanco se secó luego al vacío a 80 °C durante una noche para obtener un sólido seco.

45

El sólido así obtenido se cargó en un dedal de extracción y los componentes de bajo peso molecular contenidos en el sólido se separaron realizando una extracción Soxhlet durante aproximadamente 5 horas usando cloroformo como disolvente.

50

Después de la operación de extracción, el componente sólido que quedaba en el dedal de extracción se secó a 70 °C durante una noche a presión reducida para obtener un sólido blanquecino en una cantidad de aproximadamente 6,98 g. Como resultado del análisis espectroscópico infrarrojo, basado en el espectro de absorción, se encontró que el sólido blanquecino así obtenido era un compuesto que tenía una estructura de sulfuro de fenileno y tenía un peso molecular medio en peso de 6.300.

55

Después de eliminar el disolvente del extracto obtenido mediante la operación de extracción con cloroformo, se añadieron aproximadamente 5 g de cloroformo al extracto resultante para preparar una suspensión, que luego se añadió gota a gota con agitación a aproximadamente 300 g de metanol. El precipitado resultante se recuperó por filtración y se secó al vacío a 70 °C durante 5 horas para obtener un polvo blanco en una cantidad de 1,19 g. A partir de un espectro de absorción obtenido mediante análisis espectroscópico infrarrojo, se confirmó que el polvo blanco así obtenido era un compuesto compuesto por unidades de sulfuro de fenileno. Además, basado en el análisis de espectro de masas (aparato: M-1200H, fabricado por Hitachi, Ltd.) de los componentes que se resolvieron mediante cromatografía líquida de alto rendimiento y la información de peso molecular obtenida por MALDI-TOF-MS, se encontró que el polvo blanco era un compuesto (A)-1 adecuadamente usado en la presente invención, que contiene aproximadamente 99 % en peso de un compuesto cíclico que tiene unidad de sulfuro de p-fenileno como unidad estructural principal con un número de unidades de repetición de 4 a 13. Además, como resultado de la medición

65

CPG, se demostró que (A)-1 era completamente soluble en 1-cloronaftaleno a temperatura ambiente y tiene un peso molecular medio en peso de 900.

Preparación de (A)-2

5 Al (A)-1 obtenido de la manera descrita anteriormente, se mezcló tetraquis(trifenilfosfina)paladio en una cantidad de 1 % en moles con respecto a la cantidad de átomo de azufre contenido en el (A)-1, preparando así un compuesto (A)-2.

10 Ejemplo de referencia 2 (preparación de poli(fenilen éter éter cetona) cíclica (A)-3)

En este caso, se describe la síntesis de una poli(fenilen éter éter cetona) realizada de acuerdo con un método común divulgado en los ejemplos de la solicitud de patente japonesa traducida PCT abierta a inspección pública n.º 2007-506833.

15 A un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un tubo de introducción de nitrógeno, un aparato Dean-Stark, un tubo condensador y un termómetro, se cargaron 22,5 g (103 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 11,0 g (100 mmol) de hidroquinona y 49 g de sulfona de difenilo. En este caso, la cantidad de sulfona de difenilo fue de aproximadamente 0,16 l con respecto a 1,0 mol del componente de anillo de benceno contenido en la mezcla resultante. Cuando la mezcla se calentó a 140 °C bajo un flujo de gas nitrógeno, se formó una solución casi incolora. A esta temperatura, se añadieron 10,6 g (100 mmol) de carbonato de sodio anhidro y 0,28 g (2 mmol) de carbonato de potasio anhidro. La mezcla resultante se calentó y se mantuvo a 200 °C durante 1 hora y luego se calentó adicionalmente más y se mantuvo a 250 °C durante 1 hora. Posteriormente, la mezcla se calentó adicionalmente y se mantuvo a 315 °C durante 3 horas.

25 La mezcla de reacción resultante se analizó mediante cromatografía líquida de alto rendimiento. Como resultado, se encontró que solo se obtenía una cantidad traza de una mezcla cíclica de poli(fenilen éter éter cetona) con un rendimiento inferior al 1 % con respecto a la cantidad de hidroquinona.

30 La mezcla de reacción así obtenida se dejó enfriar, se pulverizó y luego se lavó con agua y acetona para eliminar las sales de los subproductos y la sulfona de difenilo. El polímero así obtenido se secó en un secador de aire caliente a 120 °C para obtener un polvo.

35 A continuación, aproximadamente 1,0 g del polvo así obtenido se sometió a extracción Soxhlet con 100 g de cloroformo a una temperatura del baño de 80 °C durante 5 horas. El cloroformo se eliminó del extracto resultante usando un evaporador para obtener una pequeña cantidad de un componente soluble en cloroformo. El rendimiento del componente soluble en cloroformo así obtenido fue del 1,2 % con respecto a la cantidad de hidroquinona usada en la reacción. Como resultado del análisis del componente soluble en cloroformo por cromatografía líquida de alto rendimiento, se encontró que el componente soluble en cloroformo contenía una poli(fenilen éter éter cetona) y un oligómero de poli(fenilen éter éter cetona) lineal. Este oligómero de poli(fenilen éter éter cetona) lineal es un compuesto que tiene propiedades tales como la solubilidad del disolvente que son similares a las de la poli(fenilen éter éter cetona) y, por lo tanto, no se separa fácilmente de la poli(fenilen éter éter cetona). Se encontró que la mezcla de poli(fenilen éter éter cetona) cíclica contenida en el componente soluble en cloroformo así recuperado es un compuesto (A)-3 adecuadamente usado en la presente invención, que se compone de poli(fenilen éter éter cetonas) cíclicas que tienen un número de repeticiones (m) de 4 y 5, teniendo la poli(fenilen éter éter cetona) cíclica un número de repeticiones (m) de 4 que representan no menos del 80 % en términos de relación de peso. Además, el compuesto (A)-3 tenía un punto de fusión de aproximadamente 320 °C.

50 Ejemplo de referencia 3 (preparación de poli(fenilen éter éter cetonas) cíclicas (A)-4 y (A)-5)

Preparación de (A)-4

55 A un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un tubo de introducción de nitrógeno, un aparato Dean-Stark, un tubo condensador y un termómetro, se cargaron 2,40 g (11 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 1,10 g (10 mmol) de hidroquinona, 1,52 g (11 mmol) de carbonato de potasio anhidro, 100 ml de sulfóxido de dimetilo y 10 ml de tolueno. En este caso, la cantidad de sulfóxido de dimetilo fue de 3,13 l con respecto a 1,0 mol del componente de anillo de benceno contenido en la mezcla resultante. La mezcla se calentó a 140 °C bajo un flujo de gas nitrógeno y se mantuvo a 140 °C durante 1 hora. A continuación, la mezcla se calentó más y se mantuvo a 160 °C durante 4 horas para realizar una reacción. Tras completarse la reacción, la mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente para preparar una mezcla de reacción.

65 Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción así obtenida y se diluyeron con 4,5 g de THF. El resultado se filtró para separar y eliminar los componentes insolubles en THF para preparar una muestra para el análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento, que luego se usó para analizar la mezcla de reacción. Como resultado, se confirmó que se generaron cinco tipos de poli(fenilen éter éter cetonas) continuas que tienen un número de repeticiones (m) de 2 a 6 y se encontró que el rendimiento del oligómero de poli(fenilen éter éter cetona)

era del 15,3 % con respecto a la cantidad de hidroquinona.

A continuación, se dividieron en partes alícuotas 50 g de la mezcla de reacción obtenida de esta manera y se añadieron 150 g de una solución acuosa al 1 % en peso de ácido acético. El resultante se hizo en forma de suspensión por agitación y luego se calentó a 70 °C para continuar agitando durante otros 30 minutos. La suspensión resultante se filtró a través de un tamaño de poro medio del filtro de vidrio: 10 a 16 µm) para obtener sólidos. A continuación, una operación de dispersión de los sólidos así obtenidos en 50 g de agua desionizada, manteniendo la dispersión resultante a 70 °C durante 30 minutos y filtrando la dispersión para recuperar los sólidos se repitió un total de tres veces. Los sólidos así obtenidos se secaron al vacío a 70 °C durante una noche para obtener un sólido seco en una cantidad de aproximadamente 1,24 g.

A continuación, 1,0 g del sólido seco así obtenido se sometió a extracción Soxhlet con 100 g de cloroformo a una temperatura del baño de 80 °C durante 5 horas. El cloroformo se eliminó del extracto resultante usando un evaporador para obtener sólidos. Después de añadir 2 g de cloroformo a los sólidos así obtenidos, la mezcla resultante se convirtió en una dispersión usando un lavador ultrasónico y luego se añadió gota a gota a 30 g de metanol. El componente precipitado resultante se separó por filtración a través de un papel de filtro que tiene un tamaño de poro medio de 1 µm y luego se secó al vacío a 70 °C durante 3 horas para obtener un sólido blanco en una cantidad de 0,14 g. El rendimiento del mismo fue de 14,0 % con respecto a la cantidad de hidroquinona usada en la reacción.

A partir de un espectro de absorción obtenido mediante análisis espectroscópico infrarrojo, se confirmó que el polvo blanco así obtenido era un compuesto compuesto por unidades de fenilén éter éter cetona. Además, basado en el análisis de espectro de masas (aparato: M-1200H, fabricado por Hitachi, Ltd.) de los componentes que se resolvieron mediante cromatografía líquida de alto rendimiento y la información de peso molecular obtenida por MALDI-TOF-MS, se encontró que el polvo blanco era un oligómero de poli(fenilén éter éter cetona) (A)-4 que contiene, como componente principal, una mezcla de cinco tipos de poli(fenilén éter éter cetona) cíclicas continuas que tienen un número de repeticiones (m) de 2 a 6. Además, se encontró que la relación en peso de la mezcla cíclica de poli(fenilén éter éter cetona) en el oligómero (A)-4 era del 81 %. En este caso se observa que el (A)-4 contenía un oligómero de poli(fenilén éter éter cetona) lineal además de las poli(fenilén éter éter cetona) cíclicas. Como resultado de medir el punto de fusión de (A)-4, se encontró que era 163 °C. Además, como resultado de la medición de viscosidad reducida, se encontró que (A)-4 tenía una viscosidad reducida de menos de 0,02 dl/g.

Además, el componente sólido insoluble en cloroformo obtenido en la recuperación anteriormente descrita del oligómero de poli(fenilén éter éter cetona) (A)-4 por extracción Soxhlet se secó al vacío a 70 °C durante una noche para obtener un sólido blanquecino en una cantidad de aproximadamente 0,85 g. Como resultado del análisis espectroscópico infrarrojo, basado en el espectro de absorción, se encontró que el sólido blanquecino así obtenido era una poli(fenilén éter éter cetona) lineal. Además, como resultado de la medición de viscosidad reducida, se encontró que esta poli(fenilén éter éter cetona) lineal tiene una viscosidad reducida de menos de 0,45 dl/g.

40 Preparación de (A)-5

Al (A)-4 preparado de la manera descrita anteriormente, como catalizador de polimerización, se añadió fluoruro de cesio en una cantidad de 5 % en moles con respecto a la cantidad de una unidad de repetición, -(O-Ph-O-Ph-CO-Ph)-, que es la unidad estructural principal del oligómero de poli(fenilén éter éter cetona). El resultante se fundió y se mezcló en un baño de fusión a 230 °C para preparar un compuesto (A)-5.

(Ejemplo 1) (no de acuerdo con la invención)

En un amasador, el 15 % en masa del (A)-1, que se obtuvo de acuerdo con el ejemplo de referencia 1 y se usó como componente (A), y el 85 % en masa de una resina de poliimida termoestable (B)-1 (PETI-330, fabricada por Ube Industries, Ltd.), que se usó como componente (B), se calentó a 250 °C y se amasó durante 30 minutos para obtener una composición de resina termoestable uniforme. A continuación, la composición de resina termoestable uniforme así obtenida se desgasificó al vacío, se vertió en un molde de 100 mm x 100 mm ajustado para tener un espesor de 1 mm, y luego se calentó a 360 °C durante 1 hora, obteniendo así un producto curado compuesto. Los resultados de la evaluación de los mismos se resumen en la tabla 1.

(Ejemplo 2)

Se obtuvo un producto curado compuesto de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que la cantidad de (A)-1 y la de (B)-1 se cambió cada una al 50 % en masa. Los resultados de la evaluación de las propiedades se resumen en la tabla 1.

(Ejemplo 3) (no de acuerdo con la invención)

Se obtuvo un producto curado compuesto de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que la cantidad de (A)-1 y la de (B)-1 se cambió al 85 % en masa y al 15 % en masa, respectivamente. Los resultados de la evaluación de las

propiedades se resumen en la tabla 1.

(Ejemplo 4)

- 5 Se obtuvo un producto curado compuesto de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto que se usó el (A)-2 preparado de acuerdo con el ejemplo de referencia 1 en lugar del (A)-1. Los resultados de la evaluación del producto curado compuesto se resumen en la tabla 1.

(Ejemplo 5) (referencia)

- 10 En un amasador, el 50 % en masa del (A)-1, que se obtuvo de acuerdo con el ejemplo de referencia 1 y se usó como componente (A), y el 50 % en masa de una composición de resina epoxi (B)-2 [una mezcla de 100 partes en masa de una resina epoxídica de tipo bisfenol A (jER (marca comercial registrada) 828, fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation), 15 partes en masa de diciandiamida (DICY7T fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation) y 2 partes en masa de 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (DCMU99, fabricado por Hodogaya Chemical Co., Ltd.)] que se usó como componente (B), se calentó a 100 °C y se amasó durante 30 minutos para obtener una composición de resina termoestable uniforme. A continuación, la composición de resina termoestable uniforme así obtenida se desgasificó al vacío, se vertió en un molde de 100 mm x 100 mm ajustado para tener un espesor de 1 mm, y luego se calentó a 130 °C durante 1 hora, obteniendo así un producto curado compuesto. Los resultados de la evaluación de los mismos se resumen en la tabla 1.

(Ejemplo 6)

- 25 En un amasador, el 25 % en masa del (A)-1 y el 25 % en masa del (B)-1 se calentaron a 250 °C y se amasaron durante 30 minutos para obtener una composición de resina. Después de disponer unidireccionalmente el 50 % en masa de (C)-1 (fibra de carbono, fabricada por Toray Industries, Inc.: T700S-24K) en un molde, la composición de resina así obtenida se vertió en el mismo y se desgasificó al vacío, impregnando así la fibra con la composición de resina. A continuación, el producto resultante se calentó a 360 °C durante 1 hora para obtener un producto curado compuesto. Los resultados de la evaluación de los mismos se resumen en la tabla 1.

(Ejemplo 7)

- 35 Se obtuvo un producto curado compuesto de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto que se usó (C)-2 (fibra de vidrio, fabricada por Nitto Boseki Co., Ltd.: RS460A-782) en lugar del (C)-1. Los resultados de la evaluación del producto curado compuesto se resumen en la tabla 1.

(Ejemplo 8)

- 40 En un amasador, el 50 % en masa del (A)-3, que se obtuvo de acuerdo con el ejemplo de referencia 2 y se usó como componente (A), y el 50 % en masa de una resina de poliimida termoestable (B)-1 (PETI-330, fabricada por Ube Industries, Ltd.), que se usó como componente (B), se calentó a 250 °C y se amasó durante 30 minutos para obtener una composición de resina termoestable uniforme. A continuación, la composición de resina termoestable uniforme así obtenida se desgasificó al vacío, se vertió en un molde de 100 mm x 100 mm ajustado para tener un espesor de 1 mm, y luego se calentó a 360 °C durante 1 hora, obteniendo así un producto curado compuesto. Los resultados de la evaluación de los mismos se resumen en la tabla 2.

(Ejemplo 9)

- 50 Se obtuvo un producto curado compuesto de la misma manera que en el ejemplo 8, excepto que se usó el (A)-4 preparado de acuerdo con el ejemplo de referencia 3 en lugar del (A)-3. Los resultados de la evaluación del producto curado compuesto se resumen en la tabla 2.

(Ejemplo 10)

- 55 Se obtuvo un producto curado compuesto de la misma manera que en el ejemplo 8, excepto que se usó el (A)-5 preparado de acuerdo con el ejemplo de referencia 3 en lugar del (A)-3. Los resultados de la evaluación del producto curado compuesto se resumen en la tabla 2.

(Ejemplo 11)

- 60 Se obtuvo un producto curado compuesto de la misma manera que en el ejemplo 5, excepto que se usó (B)-3 [una mezcla de 100 partes en masa de tetraglicidil diaminodifenil metano (ELM434, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) y 31 partes en masa de 4,4'-diaminodifenilsulfona ("SEIKACURE (marca comercial registrada)"- S, fabricado por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.)] en lugar del (B)-2 y que se cambió la temperatura de curado a 220 °C. Los resultados de la evaluación del producto curado compuesto se resumen en la tabla 2.

(Ejemplo 12)

En un amasador, el 50 % en masa del (A)-1, que se obtuvo de acuerdo con el ejemplo de referencia 1 y se usó como componente (A), y el 50 % en masa de una resina de de bismaleimida (B)-4 (bismaleimida de éter difenílico de bisfenol, fabricada por Daiwa Kasei Industry Co., Ltd.: BMI-4000), que se usó como componente (B), se calentó a 170 °C y se amasó durante 15 minutos para obtener una composición de resina termoestable uniforme. A continuación, la composición de resina termoestable uniforme así obtenida se desgasificó al vacío, se vertió en un molde de 100 mm x 100 mm ajustado para tener un espesor de 1 mm, y luego se calentó a 220 °C durante 1 hora, obteniendo así un producto curado compuesto. Los resultados de la evaluación de los mismos se resumen en la tabla 2.

(Ejemplo 13)

En un amasador, el 25 % en masa del (A)-1 y el 25 % en masa del (B)-1 se calentaron a 250 °C y se amasaron durante 30 minutos para obtener una composición de resina. Después de colocar el 50 % en masa de (C)-3 (tejido de fibra de carbono, fabricado por Toray Industries, Inc.: CO6343 (trama lisa, peso base: 198 g/m²)) en un molde, la composición de resina así obtenida se vertió en el mismo y se desgasificó al vacío, impregnando así el tejido de fibra de carbono con la composición de resina. A continuación, el producto resultante se calentó a 360 °C durante 1 hora para obtener un producto curado compuesto. Los resultados de la evaluación de los mismos se resumen en la tabla 2.

(Ejemplo 14)

En un amasador, el 25 % en masa del (A)-1 y el 25 % en masa del (B)-3 se calentaron a 100 °C y se amasaron durante 30 minutos para obtener una composición de resina. Después de disponer unidireccionalmente el 50 % en masa de (C)-1 en un molde, la composición de resina así obtenida se vertió en el mismo y se desgasificó al vacío, impregnando así la fibra con la composición de resina. A continuación, el producto resultante se calentó a 220 °C durante 1 hora para obtener un producto curado compuesto. Los resultados de la evaluación de los mismos se resumen en la tabla 2.

(Ejemplo 15)

En un amasador, el 25 % en masa del (A)-3 y el 25 % en masa del (B)-1 se calentaron a 250 °C y se amasaron durante 30 minutos para obtener una composición de resina. Después de disponer unidireccionalmente el 50 % en masa de (C)-1 en un molde, la composición de resina así obtenida se vertió en el mismo y se desgasificó al vacío, impregnando así la fibra con la composición de resina. A continuación, el producto resultante se calentó a 360 °C durante 1 hora para obtener un producto curado compuesto. Los resultados de la evaluación de los mismos se resumen en la tabla 2.

(Ejemplo comparativo 1)

Se realizó un experimento de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó el (A)-1 en una cantidad del 100 % en masa y el (B)-1 no se usó. Como resultado, el producto curado compuesto resultante no pudo desmoldarse a 360 °C, de modo que no se pudo obtener un buen artículo moldeado. Los resultados de la evaluación se resumen en la tabla 3.

(Ejemplo comparativo 2)

Se obtuvo un producto curado compuesto de la misma manera que en el ejemplo 5, excepto que se usó el 50 % en masa de PPS-1 (resina de sulfuro de polifenileno, fabricada por Toray Industries, Inc.: "TORELINA" (marca comercial registrada)) en lugar del (A)-1. Los resultados de la evaluación del producto curado compuesto se resumen en la tabla 3.

(Ejemplo comparativo 3)

Se realizó un experimento de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó PPS-1 (resina de sulfuro de polifenileno, fabricada por Toray Industries, Inc.: "TORELINA" (marca comercial registrada)) en una cantidad del 100 % en masa el lugar del (A)-1 y el (B)-1 no se usó. Como resultado, el producto curado compuesto resultante no pudo desmoldarse a 360 °C, de modo que no se pudo obtener un buen artículo moldeado. Los resultados de la evaluación se resumen en la tabla 3.

(Ejemplo comparativo 4)

Se realizó un experimento de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto que el (A)-1 y el (C)-1 se usaron cada uno en una cantidad del 50 % en masa y el (B)-1 no se usó. Como resultado, el producto curado compuesto resultante no pudo desmoldarse a 360 °C, de modo que no se pudo obtener un buen artículo moldeado. Los

resultados de la evaluación se resumen en la tabla 3.

(Ejemplo comparativo 5)

- 5 Se realizó un experimento de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto que se usó el 25 % en masa de PPS-1 (resina de sulfuro de polifenileno, fabricada por Toray Industries, Inc.: "TORELINA" (marca comercial registrada)) en lugar del (A)-1. Los resultados de la evaluación del producto curado compuesto se resumen en la tabla 3.

(Ejemplo comparativo 6)

- 10 Se realizó un experimento de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó PEEK-1 ("VICTREX" (marca comercial registrada) PEEK™ 151G (resina de poliéter éter cetona fabricada por Victrex-MC Inc., punto de fusión: 343 °C)) en una cantidad del 100 % en masa en lugar del (A)-1 y el (B)-1 no se usó. Como resultado, el producto curado compuesto resultante no pudo desmoldarse a 360 °C, de modo que no se pudo obtener un buen artículo moldeado. Los resultados de la evaluación se resumen en la tabla 3.

(Ejemplo comparativo 7)

- 20 Se obtuvo un producto curado compuesto de la misma manera que en el ejemplo 8, excepto que se usó PEEK-1 ("VICTREX" (marca comercial registrada) PEEK™ 151G (resina de poliéter éter cetona fabricada por Victrex-MC Inc., punto de fusión: 343 °C)) en una cantidad del 50 % en masa en lugar del (A)-3. Los resultados de la evaluación del producto curado compuesto se resumen en la tabla 3.

(Ejemplo comparativo 8)

- 25 Se obtuvo un producto curado compuesto de la misma manera que en el ejemplo 15, excepto que se usó PEEK-1 ("VICTREX" (marca comercial registrada) PEEK™ 151G (resina de poliéter éter cetona fabricada por Victrex-MC Inc., punto de fusión: 343 °C)) en una cantidad del 25 % en masa en lugar del (A)-3. Los resultados de la evaluación del producto curado compuesto se resumen en la tabla 3.

30

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5*	Ejemplo 6	Ejemplo 7
(A)-1	15	50	85		50	25	25
(A)-2				50			
(A)-3							
(A)-4							
(A)-5							
(B)-1	85	50	15	50		25	25
(B)-2					50		
(B)-3							
(B)-4							
(C)-1						50	
(C)-2							50
(C)-3							
PPS-1							
PEEK-1							
Temperatura T	360	360	360	360	360	360	360
Desmoldabilidad a temperatura T	desmoldable	desmoldable	desmoldable	desmoldable	desmoldable	desmoldable	desmoldable
Porosidad ^(Nota)	A	A	A	A	A	A	A

(Nota) A: del 0 % a menos del 5 %, B: del 5 % o más a menos del 20 %, C: del 20 % o más a menos del 40 %, P: el 40 % o más.
En la que * indica un ejemplo de referencia

[Tabla 2]

	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
(A)-1				50	50	25	25	
(A)-2								
Componente (A) o mezcla de componente (A) y catalizador	50							25
(A)-4		50						
(A)-5			50					
(B)-1	50	50	50			25		25
(B)-2								
Componente (B)				50			25	
(B)-3								
(B)-4					50			
(C)-1							50	50
(C)-2								
Fibra de refuerzo (C)						50		
(C)-3								
Otro componente								
PPS-1								
PEEK-1								
Temperatura T	360	360	360	220	220	360	220	360
Desmoldabilidad a temperatura T	desmoldable	desmoldable	desmoldable	desmoldable	desmoldable	desmoldable	desmoldable	desmoldable
Porosidad ^(Nota)	A	A	A	A	A	A	A	A

(Nota) A: del 0 % a menos del 5 %, B: del 5 % o más a menos del 20 %, C: del 20 % o más a menos del 40 %, D: 40 % o más

[Tabla 3]

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8
(A)-1	100			50				
Componente (A) o mezcla de componente (A) y catalizador	(A)-2							
	(A)-3							
	(A)-4							
	(A)-5							
	(B)-1		25		50			25
Componente (B)	(B)-2	50						
	(B)-3							
	(B)-4							
	(C)-1			50	50			50
Fibra de refuerzo (C)	(C)-2							
	(C)-3							
	PPS-1	50	100		25			
Otro componente	PEEK-1					100	50	25
	Temperatura T °C	360	130	360	360	360	360	360
Artículo moldeado	Desmoldabilidad a temperatura T	no desmoldable	desmoldable	no desmoldable	no desmoldable	no desmoldable	desmoldable	desmoldable
	Porosidad ^(Nota) %	-	D	-	-	D	D	D

(Nota) A: del 0 % a menos del 5 %, B: del 5 % o más a menos del 20 %, C: del 20 % o más a menos del 40 %, D: 40 % o más, -: no desmoldable y

Como se deduce de lo anterior, en los ejemplos 1 a 15 (el ejemplo 5 es un ejemplo de referencia), se obtuvo un producto curado compuesto que tiene buena moldeabilidad y una cantidad limitada de huecos usando la composición de resina de acuerdo con la presente invención.

- 5 A diferencia, en los ejemplos comparativos 1 a 8, dado que las composiciones de resina que eran difíciles de desmoldar a sus respectivas temperaturas de curado o incluso aquellas resinas termoestables desmoldables que contenían una gran cantidad de huecos, no se pudo obtener un buen material de moldeo.

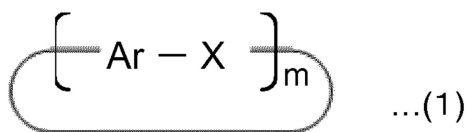
Aplicabilidad industrial

- 10 La composición de resina descrita en el presente documento tiene excelentes propiedades de moldeabilidad e impregnación al contener un compuesto cíclico. La composición de resina descrita en el presente documento es capaz de producir un producto curado compuesto que tiene una cantidad limitada de huecos y presenta una excelente tenacidad y resistencia a la llama, por ejemplo. Por lo tanto, el producto curado compuesto se puede usar en diversas aplicaciones y, en particular, se usa adecuadamente en aplicaciones de automóviles, aplicaciones de aviones, componentes eléctricos y electrónicos, y partes de aparatos eléctricos de uso doméstico y de oficina.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de un producto curado compuesto que tiene una porosidad inferior al 40 %, que comprende impregnar una composición de resina en (C) una fibra de refuerzo y luego permitir que la composición de la resina reaccione, calentando a una temperatura no inferior a 150 °C y no superior a 380 °C para obtener un producto curado compuesto, en donde la composición de resina comprende del 25 al 75 % en masa de (A) un componente a polimerizar que contiene un compuesto representado por la siguiente fórmula (1) y del 75 al 25 % en masa de (B) una resina termoestable seleccionada de entre una resina epoxídica, una resina de bismaleimida y una resina de poliimida, pudiendo cada uno de dichos (A) y (B) experimentar una reacción para aumentar su peso molecular cuando se calientan, por conversión en polímero (A') y producto curado (B') respectivamente, en donde se puede obtener un producto compuesto curado en el que se conjugan una resina termoplástica y una resina termoestable curada permitiendo que la composición de la resina reaccione por calentamiento:

[Fórmula química 1]



- en la que, Ar representa un arilo; X representa al menos uno seleccionado de entre éteres, sulfuros, amidas, carbonatos y ésteres y m es de 2 a 50;
y en donde la composición de resina comprende además un compuesto de metal de transición de valencia cero.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto representado por dicha fórmula (1) es uno seleccionado de un sulfuro de polifenileno cíclico.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho compuesto de metal de transición de valencia cero comprende un metal que pertenece a los grupos 8 a 11 y a los períodos 4 a 6 de la tabla periódica.
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha fibra de refuerzo (C) es una fibra de carbono.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha fibra de refuerzo (C) está en forma de tejido.