

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 465**

51 Int. Cl.:

C08G 75/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2010 E 10804432 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2460840**

54 Título: **Procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno)**

30 Prioridad:

30.07.2009 JP 2009177241
27.11.2009 JP 2009270061

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.01.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KAIHO, SHU;
HORIUCHI, SHUNSUKE y
YAMAUCHI, KOJI

74 Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

ES 2 437 465 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

Procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno)

5 Campo técnico

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno), y más particularmente a un procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno), que comprende calentar un poli(sulfuro de arileno) cíclico en presencia de un compuesto de metal de transición de valencia cero.

10

Técnica anterior

[0002] El poli(sulfuro de arileno), tipificado por el poli(sulfuro de fenileno) (que en lo sucesivo puede denominarse PPS para abreviar), es una resina que tiene propiedades adecuadas para plásticos técnicos, tales como excelente resistencia al calor, propiedades de barrera, resistencia a productos químicos, propiedades de aislamiento eléctrico, resistencia al calor húmedo y resistencia a la llama. Además, el poli(sulfuro de arileno) puede moldearse mediante moldeo por inyección o moldeo por extrusión en diversas piezas moldeadas, películas, hojas y fibras, y se ha usado ampliamente en campos que requieren resistencia al calor y resistencia a productos químicos, tales como diversas piezas eléctricas y electrónicas, piezas de máquinas y piezas de automóvil.

20

[0003] Como procedimiento específico para producir este poli(sulfuro de arileno) se ha propuesto el procedimiento que implica hacer reaccionar sulfuro de metal alcalino tal como sulfuro de sodio con un compuesto aromático polihalogenado tal como p-diclorobenceno en un disolvente de amida orgánica tal como N-metil-2-pirrolidona, procedimiento que se ha utilizado ampliamente como procedimiento industrial para producir poli(sulfuro de arileno). Sin embargo, este procedimiento de producción requiere llevar a cabo una reacción bajo condiciones de alta temperatura, alta presión y álcalis fuertes, y adicionalmente requiere caros disolventes polares de alto punto de ebullición tales como N-metilpirrolidona, presentando así un problema porque es un procedimiento que consume energía, que cuesta mucho recuperar los disolventes y requiere alto coste de procedimiento.

25

[0004] Por otra parte, como procedimiento alternativo para producir poli(sulfuro de arileno) se desvela el procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) mediante calentamiento de poli(sulfuro de arileno) cíclico. Se ha esperado que este procedimiento proporcionara poli(sulfuro de arileno) que tuviera un alto peso molecular, una distribución de peso molecular estrecha y una pequeña pérdida de peso cuando se calentara, pero ha tenido un problema porque, por ejemplo, la reacción requiere alta temperatura y un largo tiempo para completar la reacción de poli(sulfuro de arileno) cíclico (por ejemplo, Documento de patente 1 y Documento de no de patente 1).

30

[0005] Se conoce el procedimiento en el que, en la conversión de poli(sulfuro de arileno) cíclico en poli(sulfuro de arileno), se utilizan diversos componentes de catalizador (tales como compuestos eficaces para generar radicales y compuestos iónicos) para promover la conversión. El Documento de patente 2 y el Documento de no de patente 2 desvelan como compuesto eficaz para generar radicales un compuesto que genera radicales de azufre, por ejemplo, al ser calentado, específicamente un compuesto que contiene un enlace(s) disulfuro. Los Documentos de patente 3 a 5 desvelan un procedimiento que usa como compuesto iónico una sal de metal alcalino de azufre tal como una sal de sodio de tiofenol, por ejemplo, y como ácido de Lewis un haluro de metal tal como cloruro de cobre (II), por ejemplo, como catalizador. Sin embargo, estos procedimientos también tienen el problema de que se requieren alta temperatura y un largo tiempo para completar la reacción de poli(sulfuro de arileno) cíclico, y ha habido una necesidad de un procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) a temperatura incluso más baja y en un tiempo incluso más corto.

40

45

Documentos de la técnica anterior

50

Documentos de patente

[0006]

55

[Documento de patente 1] WO 2007/034800 (pág. 40 a 41)

[Documento de patente 2] Patente de EE.UU. n° 5869599 (pág. 29 a 32)

[Documento de patente 3] JP 5-163349 A (pág. 2)

[Documento de patente 4] JP 5-301962 A (pág. 2)

[Documento de patente 5] JP 5-105757 A (pág. 2)

60

Documentos de no patente

[0007]

65

[Documento de no de patente 1] Polymer, vol. 37, n° 14, 1996 (pág. 3111 a 3116)

[Documento de no de patente 2] Macromoleculas, 30, 1997 (pág. 4502 a 4503)

Resumen de la invención

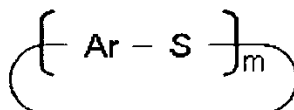
5 Problemas a resolver por la invención

[0008] Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de producción por el que se venza el inconveniente anteriormente descrito en el que se requieren alta temperatura y un largo tiempo en la conversión de poli(sulfuro de arileno) cíclico en poli(sulfuro de arileno) y puede obtenerse poli(sulfuro de arileno) a una baja temperatura y en un corto tiempo.

[0009] Así, la presente invención es del siguiente modo:

- (1) Un procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) que comprende calentar un poli(sulfuro de arileno) cíclico en presencia de un compuesto de metal de transición de valencia cero.
- (2) El procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) según (1), en el que el calentamiento se lleva a cabo bajo condiciones sustancialmente libres de disolvente.
- (3) El procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) según cualquiera de la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto de metal de transición de valencia cero es un compuesto que comprende un metal(es) de transición del grupo 8 al grupo 11 y del periodo 4 al periodo 6 de la tabla periódica.
- (4) El procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) según una cualquiera de (1) a (3), en el que el calentamiento se lleva a cabo en presencia del 0,001 al 20% en moles del compuesto de metal de transición de valencia cero basado en átomos de azufre en el poli(sulfuro de arileno) cíclico.
- (5) El procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) según una cualquiera de (1) a (4), en el que el calentamiento se lleva a cabo a 300 °C o menos.
- (6) El procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) según una cualquiera de (1) a (4), en el que el calentamiento se lleva a cabo a 180 a 270 °C.
- (7) El procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) según una cualquiera de (1) a (6), en el que el poli(sulfuro de arileno) cíclico comprende un compuesto cíclico representado por la fórmula más adelante en una cantidad no inferior al 50% en peso y que m, el número de repetición, en la fórmula es 4 a 50.

[0010]



[0011] (8) El procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) según una cualquiera de (1) a (7), en el que el poli(sulfuro de arileno) cíclico es poli(sulfuro de fenileno) cíclico.

Medios para resolver los problemas

[0012] La presente invención es un procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) que comprende calentar un poli(sulfuro de arileno) cíclico en presencia de un compuesto de metal de transición de valencia cero.

Efectos de la invención

[0013] La presente invención proporciona un procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) en el que se calienta poli(sulfuro de arileno) cíclico a una menor temperatura durante un tiempo más corto en comparación con el procedimiento convencional.

50 Breve descripción de los dibujos

[0014]

La Figura 1 es un diagrama de análisis de estructura fina de absorción de rayos X de tetraquis(trifenilfosfina)paladio.
La Figura 2 es un diagrama de análisis de estructura fina de absorción de rayos X de cloruro de paladio.

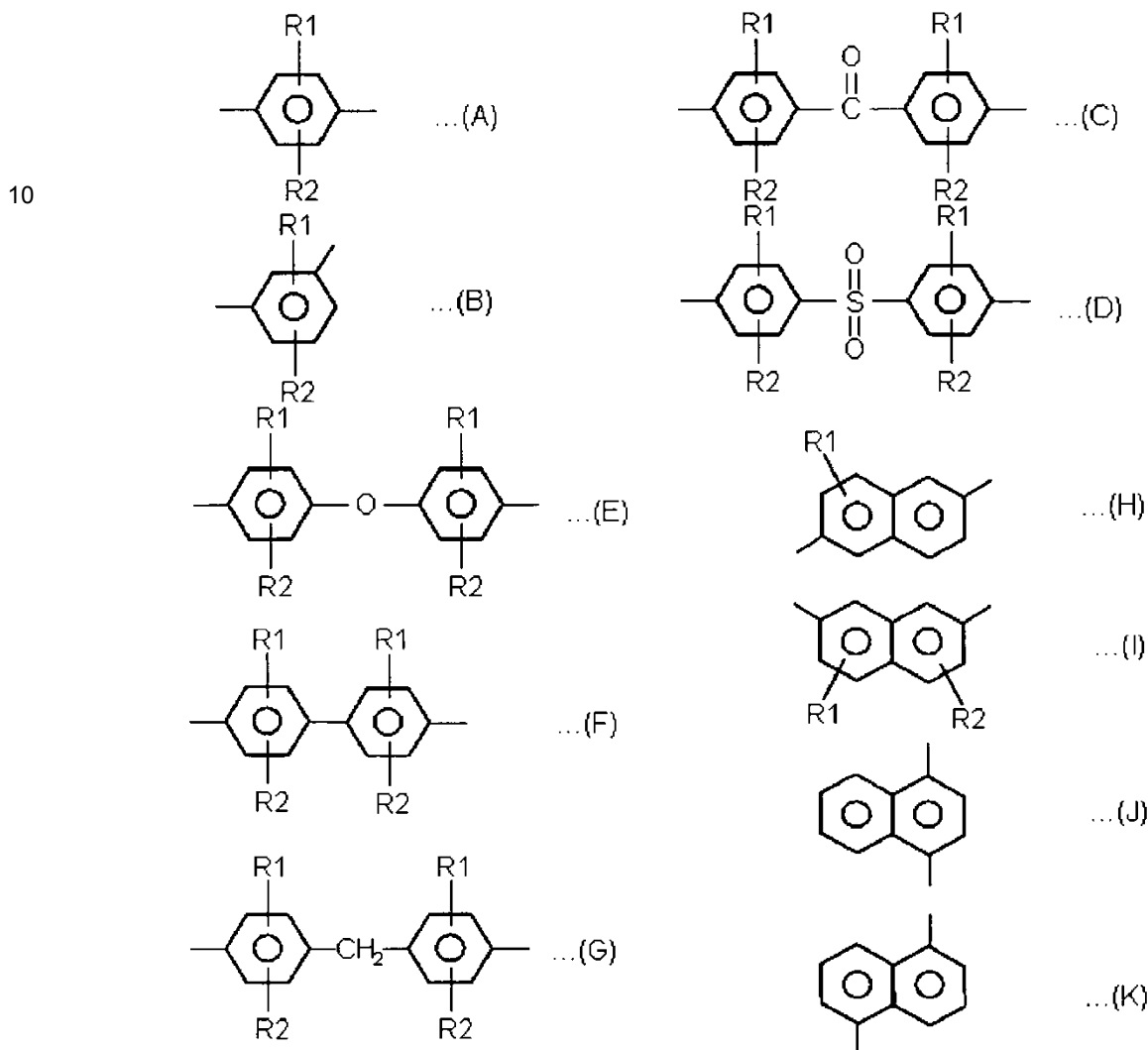
Mejor modo para llevar a cabo la invención

[0015] Las realizaciones de la presente invención se describirán ahora.

<Poli(sulfuro de arileno)>

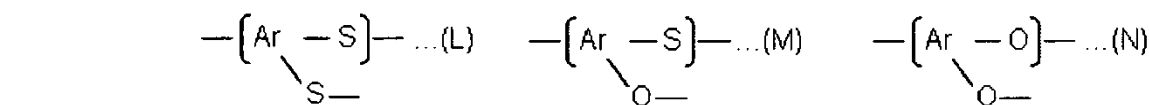
[0016] El poli(sulfuro de arileno) en la presente invención es un homopolímero o copolímero que tiene una unidad de repetición de fórmula: $-(Ar-S)-$ como unidad constituyente principal y que contiene preferentemente la unidad de repetición en una cantidad del 80% en moles o más. Ejemplos de Ar incluyen unidades representadas por la fórmula (A) a la fórmula (K) a continuación, entre las que la fórmula (A) es particularmente preferida.

[0017]



15 **[0018]** (R1 y R2 son un sustituyente seleccionado de hidrógeno, grupo alquilo C_1-C_{12} , grupo alcoxi C_1-C_{12} , grupo arileno C_6-C_{24} y grupo halógeno, y R1 y R2 pueden ser iguales o diferentes)
 En tanto que estas unidades de repetición sean una unidad constituyente principal, puede estar contenida una pequeña cantidad de unidades ramificadas o unidades de reticulación representadas por, por ejemplo, las fórmulas (L) a (N) a continuación. La cantidad de copolimerización de tales unidades ramificadas o unidades de reticulación
 20 está preferentemente en el intervalo del 0 al 1% en moles basado en 1 mol de la unidad: $-(Ar-S)-$.

[0019]

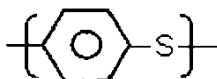


[0020] El poli(sulfuro de arileno) en la presente invención puede ser cualquiera de un copolímero al azar, un copolímero de bloques, y mezclas de los mismos que contienen las unidades de repetición anteriormente descritas.

[0021] Representantes de éstos incluyen poli(sulfuro de fenileno), poli(sulfuro de fenilen)sulfona, poli(sulfuro de fenilen)cetona, y un copolímero al azar o un copolímero de bloques de los mismos y mezclas de los mismos. Ejemplos particularmente preferidos de poli(sulfuro de arileno) incluyen poli(sulfuro de fenileno) que contiene, como unidad constituyente principal del polímero, una unidad de sulfuro de p-fenileno:

5

[0022]



10 **[0023]** en una cantidad del 80% en moles o más, especialmente del 90% en moles o más.

[0024] El peso molecular preferido del poli(sulfuro de arileno) de la presente invención es no inferior a 10.000, preferentemente no inferior a 15.000, y más preferentemente no inferior a 17.000, en términos de peso molecular promedio en peso. El peso molecular promedio en peso no inferior a 10.000 permite una buena capacidad de moldeo durante el procesamiento y propiedades mejoradas de artículos moldeados, tales como resistencia mecánica y resistencia a productos químicos. El límite superior del peso molecular promedio en peso no está particularmente limitado, y ejemplos del intervalo preferido incluyen inferior a 1.000.000, más preferentemente inferior a 500.000, y todavía más preferentemente inferior a 200.000, dentro de cuyos intervalos pueden lograrse alta procesabilidad de moldeo.

20

[0025] El poli(sulfuro de arileno) obtenido por el procedimiento de producción de la presente invención se caracteriza porque su polidispersidad, que se representa por la anchura de la distribución del peso molecular, es decir, la relación del peso molecular promedio en peso con respecto al peso molecular promedio en número (peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número), es estrecha. La polidispersidad del poli(sulfuro de arileno) obtenida mediante el procedimiento de la presente invención es preferentemente no superior a 2,5, más preferentemente no superior a 2,3, todavía más preferentemente no superior a 2,1, e incluso más preferentemente no superior a 2,0. En el caso de polidispersidad no superior a 2,5, es más probable que la cantidad de componentes de bajo peso molecular contenidos en el poli(sulfuro de arileno) disminuya, que, a su vez, es probable que sea un factor de, por ejemplo, propiedades mecánicas mejoradas cuando el poli(sulfuro de arileno) se usa para aplicación de moldeo, rendimiento de gas reducido cuando se calienta y cantidad reducida de componentes eluidos cuando se pone en contacto con un disolvente. El peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número descritos anteriormente pueden determinarse, por ejemplo, usando SEC (cromatografía de exclusión por tamaño) equipada con un detector del índice de refracción diferencial.

25

30

35 **[0026]** El poli(sulfuro de arileno) obtenido por el procedimiento de producción de la presente invención se caracteriza porque el rendimiento del gas durante el procesamiento térmico es bajo debido a que, por ejemplo, no se requieren disolventes tales como N-metilpirrolidona, a diferencia del procedimiento convencional, y no se usan catalizadores conocidos tales como un compuesto eficaz para generar radicales y un compuesto iónico.

40 **[0027]** El rendimiento del gas puede evaluarse a partir de la tasa de pérdida de peso tras el calentamiento, ΔP_r , que se determina por el análisis termogravimétrico general y se representada por la siguiente ecuación.

$$\Delta P_r = (P_1 - P_2) / P_1 \times 100$$

45 **[0028]** ΔP_r es un valor determinado a partir de (P_2), que es un peso de muestra en el momento que se alcanzan 330 °C, basado en el peso de muestra (P_1) en el momento en el que se alcanzan 100 °C, cuando se realiza el análisis termogravimétrico bajo una atmósfera no oxidante a presión atmosférica de 50 °C a cualquier temperatura igual a o superior a 330 °C a una tasa de aumento de temperatura de 20 °C/min.

50 **[0029]** Una atmósfera no oxidante a presión atmosférica se usa como atmósfera en el análisis termogravimétrico. La atmósfera no oxidante se refiere a una atmósfera que tiene una concentración de oxígeno en la fase gaseosa con la que la muestra está en contacto de no más del 5% en volumen, preferentemente no más del 2% en volumen, y más preferentemente una atmósfera que está sustancialmente libre de oxígeno, es decir, una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón, entre las que una atmósfera de nitrógeno es particularmente preferida, especialmente desde el punto de vista de la economía y facilidad de manipulación. Presión atmosférica significa una presión en el aire en el estado casi estándar, es decir, condiciones de presión atmosférica próximas a 101,3 kPa a una temperatura próxima a aproximadamente 25 °C y una presión absoluta. La atmósfera de medición distinta de la anterior puede causar, por ejemplo, una oxidación del poli(sulfuro de arileno) durante la medición o puede ser significativamente diferente de la atmósfera usada en realidad en el moldeo de poli(sulfuro de arileno), que no puede ser una medición en línea con el uso práctico de poli(sulfuro de arileno).

55

60

[0030] En la medición de ΔP_r , el análisis termogravimétrico se realiza mientras que se aumenta la temperatura de 50 °C a cualquier temperatura igual a o superior a 330 °C a una tasa de aumento de temperatura de 20 °C/min.

Preferentemente, el análisis termogravimétrico se realiza mientras que se aumenta la temperatura a una tasa de aumento de temperatura de 20 °C/min después de mantener a 50 °C durante 1 minuto. Este intervalo de temperatura es un intervalo de temperatura frecuentemente usado cuando el poli(sulfuro de arileno) tipificado por poli(sulfuro de fenileno) se usa prácticamente, y también un intervalo de temperatura frecuentemente usado cuando el poli(sulfuro de arileno) en el sólido estado se funde y luego se moldea en cualquier forma. La tasa de pérdida de peso en un intervalo de temperatura tal en el uso práctico está relacionado con el rendimiento de gas de poli(sulfuro de arileno) en el uso práctico, la cantidad de componentes adheridos a, por ejemplo, una boquilla o un molde de metal durante el moldeo, y similares. Por tanto, puede decirse que el poli(sulfuro de arileno) que tiene una baja tasa de pérdida de peso en un intervalo de temperatura tal es poli(sulfuro de arileno) de más alta calidad y excelente. La medición de ΔPr se realiza deseablemente usando una cantidad de muestra de aproximadamente 10 mg, y la forma de una muestra es deseablemente un gránulo fino de aproximadamente 2 mm o menos.

[0031] La tasa de pérdida de peso tras el calentamiento como se ha descrito anteriormente, ΔPr , del poli(sulfuro de arileno) obtenido mediante el procedimiento de la presente invención es preferentemente no superior al 0,20%, más preferentemente no superior al 0,16%, todavía más preferentemente no superior al 0,13%, e incluso más preferentemente no superior al 0,10%.

[0032] Si ΔPr es más del intervalo anteriormente descrito, problemas tales como, por ejemplo, alto rendimiento del gas durante el moldeo de poli(sulfuro de arileno) tienden a producirse fácilmente, que no se prefiere, y, además, la elevada adhesión a una boquilla o un troquel en el moldeo por extrusión y a un molde de metal en el moldeo por inyección tienden a reducir la productividad, que no se prefiere.

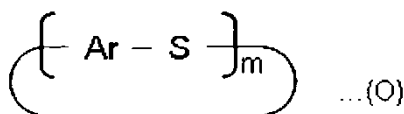
[0033] El procedimiento para producir el poli(sulfuro de arileno) de la presente invención se caracteriza por obtener el poli(sulfuro de arileno) mediante calentamiento de poli(sulfuro de arileno) cíclico en presencia de un compuesto de metal de transición de valencia cero, procedimiento que puede proporcionar fácilmente el poli(sulfuro de arileno) de la presente invención que tiene las propiedades anteriormente mencionadas.

[0034] La conversión del poli(sulfuro de arileno) cíclico en poli(sulfuro de arileno) en el procedimiento de la presente invención es preferentemente del 70% o más, más preferentemente del 80% o más, y todavía más preferentemente del 90% o más. Si la conversión es del 70% o más, puede obtenerse el poli(sulfuro de arileno) que tiene las propiedades anteriormente mencionadas.

<Poli(sulfuro de arileno) cíclico>

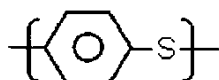
[0035] El poli(sulfuro de arileno) cíclico en el procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) de la presente invención comprende un compuesto cíclico como se representa por la fórmula (O) a continuación, que tiene una unidad de repetición de fórmula: $-(Ar-S)-$ como unidad constituyente principal y preferentemente contiene la unidad de repetición en una cantidad del 80% en moles o más, en una cantidad de al menos el 50% en peso o más, preferentemente del 70% en peso o más, más preferentemente del 80% en peso o más, y todavía más preferentemente del 90% en peso o más. Ejemplos de Ar incluyen unidades representadas por, por ejemplo, la fórmula (A) a la fórmula (K) descritas anteriormente, entre las que se prefiere particularmente la fórmula (A).

[0036]



[0037] El compuesto cíclico de la fórmula (O) anteriormente descrita en el poli(sulfuro de arileno) cíclico puede comprender una unidad(es) de repetición tal(es) como la fórmula (A) a la fórmula (K) descritas anteriormente al azar o en bloques, o puede ser cualquiera de las mezclas de las mismas. Representantes de éstos incluyen poli(sulfuro de fenileno) cíclico, poli(sulfuro de fenileno)sulfona cíclico, poli(sulfuro de fenileno)cetona cíclico, copolímero al azar cíclico y copolímero de bloques cíclico que los comprende, y mezclas de los mismos. Ejemplos particularmente preferidos del compuesto cíclico de la fórmula (O) anteriormente descrita incluyen un compuesto cíclico que contiene, como unidad constituyente principal, una unidad de sulfuro de p-fenileno:

[0038]



[0039] en una cantidad del 80% en moles o más, especialmente del 90% en moles o más.

60

[0040] m, el número de repetición en la fórmula (O) anteriormente descrita contenido en el poli(sulfuro de arileno) cíclico, no está particularmente limitado; ejemplos del intervalo preferido incluyen 4 a 50, más preferentemente 4 a 25, y todavía más preferentemente 4 a 15, y el compuesto cíclico de la fórmula (O) anteriormente descrita que tiene el número no inferior a 8 como componente principal es incluso más preferido. Como se describe más adelante, la conversión de poli(sulfuro de arileno) cíclico en poli(sulfuro de arileno) por medio de calentamiento se realiza preferentemente a o por encima de la temperatura a la que funde el poli(sulfuro de arileno) cíclico, pero cuanto mayor sea m, es más probable que la temperatura de fusión del poli(sulfuro de arileno) cíclico sea alta; por tanto, es ventajoso que m esté en el intervalo anteriormente descrito desde el punto de vista de que la conversión de poli(sulfuro de arileno) cíclico en poli(sulfuro de arileno) pueda realizarse a una menor temperatura. Los compuestos cíclicos siendo m 7 o menos tienden a tener una baja reactividad, y por tanto es ventajoso que m no sea inferior a 8 desde el punto de vista de que el poli(sulfuro de arileno) pueda obtenerse en un corto tiempo.

[0041] Aunque el compuesto cíclico de la fórmula (O) anteriormente descrita contenido en el poli(sulfuro de arileno) cíclico puede ser cualquiera de un único compuesto que tiene un único número de repetición o una mezcla de los compuestos cíclicos que tienen un número de repetición diferente, se prefiere una mezcla de los compuestos cíclicos que tienen un número de repetición diferente debido a que tiende a tener una menor temperatura de fusión que la de un único compuesto que tiene un único número de repetición y el uso de una mezcla de los compuestos cíclicos que tiene un número de repetición diferente reduce la temperatura cuando se realiza la conversión en poli(sulfuro de arileno).

[0042] Componentes distintos del compuesto cíclico de la fórmula (O) anteriormente descrita en el poli(sulfuro de arileno) cíclico son particularmente preferentemente un oligómero de poli(sulfuro de arileno). El oligómero de poli(sulfuro de arileno) como se usa en el presente documento se refiere a un homo-oligómero o co-oligómero lineal que tiene una unidad de repetición de fórmula: $-(Ar-S)-$ como unidad constituyente principal y que contiene preferentemente la unidad de repetición en una cantidad del 80% en moles o más. Ejemplos de Ar incluyen unidades representadas por, por ejemplo, la fórmula (A) a la fórmula (K) descritas anteriormente, entre las que la fórmula (A) es particularmente preferida. En tanto que estas unidades de repetición sean una unidad constituyente principal, el oligómero de poli(sulfuro de arileno) puede comprender una pequeña cantidad de una unidad ramificada o una unidad de reticulación representada por, por ejemplo, la fórmula (L) a la fórmula (N) anteriormente descritas. La cantidad de copolimerización de una unidad ramificada o una unidad de reticulación tal está preferentemente en el intervalo del 0 al 1% en moles basado en 1 mol de la unidad: $-(Ar-S)-$. El oligómero de poli(sulfuro de arileno) puede ser cualquiera de un copolímero al azar, un copolímero de bloques, y mezclas de los mismos que contienen la unidad de repetición anteriormente descrita.

[0043] Representantes de éstos incluyen un oligómero de poli(sulfuro de fenileno), un oligómero de poli(sulfuro de fenileno)sulfona, un oligómero de poli(sulfuro de fenileno)cetona, un copolímero al azar y un copolímero de bloques de los mismos, y mezclas de los mismos. Ejemplos particularmente preferidos de oligómeros de poli(sulfuro de arileno) incluyen un oligómero de poli(sulfuro de fenileno) que contiene, como unidad constituyente principal del polímero, una unidad de sulfuro de p-fenileno en una cantidad del 80% en moles o más, especialmente del 90% en moles o más.

[0044] Ejemplos del peso molecular del oligómero de poli(sulfuro de arileno) incluyen menor peso molecular que el del poli(sulfuro de arileno). Específicamente se prefiere el peso molecular promedio en peso inferior a 10.000.

[0045] La cantidad de oligómeros de poli(sulfuro de arileno) contenidos en el poli(sulfuro de arileno) cíclico es particularmente preferentemente inferior a la del compuesto cíclico de la fórmula (O) anteriormente descrita contenido en el poli(sulfuro de arileno) cíclico. Es decir, la relación de peso del compuesto cíclico de la fórmula (O) anteriormente descrita con respecto a oligómeros de poli(sulfuro de arileno) en el poli(sulfuro de arileno) cíclico (el compuesto cíclico de la fórmula (O) anteriormente descrita / oligómero de poli(sulfuro de arileno)) es preferentemente superior a 1, más preferentemente 2,3 o más, todavía más preferentemente 4 o más, e incluso más preferentemente 9 o más. Usando un poli(sulfuro de arileno) cíclico tal, el poli(sulfuro de arileno) que tiene un peso molecular promedio en peso no inferior a 10.000 puede obtenerse fácilmente. Por tanto, cuanto mayor sea el valor de la relación de peso del compuesto cíclico de la fórmula (O) anteriormente descrita con respecto a oligómeros de poli(sulfuro de arileno) en el poli(sulfuro de arileno) cíclico, más probable será que el peso molecular promedio en peso del poli(sulfuro de arileno) obtenido mediante el procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) de la presente invención sea alto. Así, no hay límite superior a la relación de peso, y para obtener poli(sulfuro de arileno) cíclico con la relación de peso que es superior a 100 es necesario reducir significativamente el contenido de oligómero de poli(sulfuro de arileno) en el poli(sulfuro de arileno) cíclico, que requiere mucho trabajo. Según el procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) de la presente invención, el poli(sulfuro de arileno) que tiene un peso molecular promedio en peso no inferior a 10.000 puede obtenerse fácilmente incluso si se usa el poli(sulfuro de arileno) cíclico con la relación de peso que no es superior a 100.

[0046] El valor límite superior del peso molecular del poli(sulfuro de arileno) cíclico usado para producir el poli(sulfuro de arileno) de la presente invención es, en términos de peso molecular promedio en peso, preferentemente no superior a 10.000, preferentemente no superior a 5.000, y más preferentemente no superior a

3.000, mientras que el valor límite inferior es, en términos de peso molecular promedio en peso, preferentemente no inferior a 300, preferentemente no inferior a 400, y más preferentemente no inferior a 500.

<Compuesto de metal de transición de valencia cero>

- 5
- [0047]** En la presente invención se usan diversos compuestos de metales de transición de valencia cero como catalizador de polimerización. Preferentemente, un metal(es) de transición del grupo 8 al grupo 11 y del periodo 4 al periodo 6 de la tabla periódica se usa/n preferentemente como metal de transición de valencia cero. Ejemplos de especies metálicas incluyen, por ejemplo, níquel, paladio, platino, hierro, rutenio, rodio, cobre, plata y oro. Como compuesto de metal de transición de valencia cero son adecuados diversos complejos, ejemplos de los cuales incluyen aquellos que contienen como ligando trifenilfosfina, tri-t-butilfosfina, triciclohexilfosfina, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, dibencilidenacetona, dimetoxidibencilidenacetona, ciclooctadieno o carbonilo. Ejemplos específicos incluyen bis(dibencilidenacetona)paladio, tris(dibencilidenacetona)dipaladio, tetraquis(trifenilfosfina)paladio, bis(tri-t-butilfosfina)paladio, bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio, bis(triciclohexilfosfina)paladio, [P,P'-1,3-bis(di-i-propilfosfino)propano][P-1,3-bis(di-i-propilfosfino)propano]paladio, dímero de 1,3-bis(2,6-di-i-propilfenil)imidazol-2-iliden(1,4-naftoquinona)paladio, 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-iliden(1,4-naftoquinona)paladio dímero, bis(3,5,3',5'-dimetoxidibencilidenacetona)paladio, bis(tri-t-butilfosfina)platino, tetraquis(trifenilfosfina)platino, tetraquis(trifluorofosfina)platino, etilen-bis(trifenilfosfina)platino, complejo de platino-2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinil-ciclotetrasiloxano, tetraquis(trifenilfosfina)níquel, tetraquis(trifenilfosfina)níquel, bis(1,5-ciclooctadieno)níquel, dodecacarbonilo de trihierro, pentacarbonilo de hierro, dodecacarbonilo de tetrarodio, hexadecacarbonilo de hexarodio y dodecacarbonilo de trirutenio. Estos catalizadores de polimerización pueden usarse solos, o dos o más de ellos pueden usarse en mezcla o en combinación.
- 10
- 15
- 20
- 25 **[0048]** Estos catalizadores de polimerización pueden proporcionarse añadiendo el compuesto de metal de transición de valencia cero descrito anteriormente o formando el compuesto de metal de transición de valencia cero en el sistema. Ejemplos de procedimientos para formar un compuesto de metal de transición de valencia cero dentro del sistema como en el último caso incluyen un procedimiento de formar un complejo del metal de transición dentro del sistema añadiendo un compuesto de metal de transición tal como una sal de un metal de transición y un compuesto que actúa de ligando, o un procedimiento de añadir un complejo formado a partir de un compuesto de metal de transición tal como una sal de un metal de transición y un compuesto que actúa de ligando. Las sales de metales de transición distintas de valencia cero no promueven la conversión de poli(sulfuro de arileno) cíclico y, por tanto, necesita añadirse un compuesto que actúe de ligando. Ejemplos de compuestos de metales de transición, ligandos y complejos formados a partir del compuesto de metal de transición y el ligando usados en la presente invención se enumeran a continuación. Ejemplos de compuestos de metales de transición para formar un compuesto de metal de transición de valencia cero dentro del sistema incluyen, por ejemplo, acetatos y haluros de diversos metales de transición. Ejemplos de especies de metales de transición incluyen, por ejemplo, acetatos y haluros de níquel, paladio, platino, hierro, rutenio, rodio, cobre, plata y oro: específicamente, 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. Aunque los ligandos simultáneamente añadidos para formar un compuesto de metal de transición de valencia cero dentro del sistema no están particularmente limitados en tanto que produzcan un metal de transición de valencia cero cuando el poli(sulfuro de arileno) cíclico y un compuesto de metal de transición se calienten, se prefieren compuestos básicos, ejemplos de los cuales incluyen, por ejemplo, trifenilfosfina, tri-t-butilfosfina, triciclohexilfosfina, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, dibencilidenacetona, carbonato sódico y etilendiamina. Ejemplos de complejos formados a partir de un compuesto de metal de transición y un compuesto que actúa de ligando incluyen un complejo que consiste en diversas sales de metales de transición como se ha descrito anteriormente y un ligando. Ejemplos específicos 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(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 solos, o dos o más de ellos puede usarse en mezcla o en combinación.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

[0049] El estado de valencias de un compuesto de metal de transición puede analizarse por análisis de estructura fina de absorción de rayos X (XAFS). Puede analizarse radiando un rayo X al compuesto de metal de transición o el poli(sulfuro de arileno) cíclico que comprende el compuesto de metal de transición o poli(sulfuro de arileno) que comprende el compuesto de metal de transición usado como catalizador en la presente invención, y comparando los máximos de los picos del coeficiente de absorción en el momento en el que se normalizaron los espectros de absorción.

65 **[0050]** Por ejemplo, cuando se evalúa la valencia de un compuesto de paladio, es eficaz comparar los espectros

de absorción relacionados con la absorción de rayos X cerca de la estructura de borde (XANES) en el borde L3; puede determinarse comparando los máximos de los picos del coeficiente de absorción en el momento en el que el coeficiente de absorción promedio dentro del intervalo de 3163 a 3168 eV se normalizó a 0, y el coeficiente de absorción promedio dentro del intervalo de 3191 a 3200 eV es 1, usando el punto en el que la energía del rayo X es 5 3173 eV como referencia. En el caso del paladio, los compuestos de paladio de valencia cero, en comparación con compuestos de paladio divalentes, tienen una tendencia a tener un máximo de pico pequeño del coeficiente de absorción cuando se normalizan, y además hay una tendencia a que los compuestos de metales de transición que tienen un mayor efecto de promoción de la conversión de poli(sulfuro de arileno) cíclico tengan un máximo de pico más pequeño. Se asume que esto es debido a que espectros de absorción relacionados con XANES se 10 corresponden con la transición de un electrón de la capa interna a un orbital vacante, y la intensidad del pico de absorción está influida por la densidad electrónica del orbital d.

[0051] Con el fin de que un compuesto de paladio promueva la conversión de poli(sulfuro de arileno) cíclico en PPS, el máximo de pico del coeficiente de absorción cuando se normaliza es preferentemente no superior a 6, más 15 preferentemente no superior a 4, y todavía más preferentemente no superior a 3, dentro de cuyos intervalos puede promoverse la conversión de poli(sulfuro de arileno) cíclico.

[0052] Específicamente, el máximo de pico del cloruro de paladio divalente que no promueve la conversión de poli(sulfuro de arileno) cíclico es 6,32, y aquellos de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 20 tetraquis(trifenilfosfina)paladio y bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio de valencia cero que promueven la conversión de poli(sulfuro de arileno) cíclico son 3,43 y 2,99 y 2,07, respectivamente.

[0053] Aunque la concentración del catalizador de polimerización usado varía dependiendo del peso molecular previsto del poli(sulfuro de arileno) y el tipo de catalizador de polimerización, es generalmente del 0,001 al 20% en 25 moles, preferentemente del 0,005 al 15% en moles, y más preferentemente del 0,01 al 10% en moles, basado en átomos de azufre en el poli(sulfuro de arileno) cíclico. Si no es inferior al 0,001% en moles, el poli(sulfuro de arileno) cíclico se convierte suficientemente en poli(sulfuro de arileno), y si no es superior al 20% en moles, puede obtenerse el poli(sulfuro de arileno) que tiene las propiedades anteriormente mencionadas.

[0054] El catalizador de polimerización anteriormente descrito puede añadirse como tal, y después de añadir el catalizador de polimerización a poli(sulfuro de arileno) cíclico, es preferible dispersar la mezcla resultante 30 homogéneamente. Ejemplos de procedimiento de dispersión homogénea incluyen, por ejemplo, un procedimiento de dispersión mecánica y un procedimiento de dispersión usando un disolvente. Ejemplos específicos de procedimientos de dispersión mecánica incluyen un procedimiento usando un molinillo, un agitador, una mezcladora, 35 un vibrador o un mortero. Ejemplos específicos de procedimientos de dispersión usando un disolvente incluyen un procedimiento de disolver o dispersar poli(sulfuro de arileno) cíclico en un disolvente apropiado, añadir una cantidad predeterminada de un catalizador de polimerización al mismo, y luego eliminar el disolvente. En la dispersión de un catalizador de polimerización, cuando el catalizador de polimerización es sólido, el tamaño de partícula promedio del catalizador de polimerización es preferentemente no superior a 1 mm debido a que permite dispersión más 40 homogénea.

<Condiciones de producción de poli(sulfuro de arileno)>

[0055] La temperatura de calentamiento durante la producción del poli(sulfuro de arileno) en la presente invención 45 es preferentemente temperaturas a las que el poli(sulfuro de arileno) cíclico funde, y puede usarse cualquier condición sin restricción en tanto que sean tales condiciones de temperatura. Sin embargo, cuando la temperatura de calentamiento es inferior a la temperatura de fusión del poli(sulfuro de arileno) cíclico, hay una tendencia a que se requiera un largo tiempo para obtener poli(sulfuro de arileno). Aunque la temperatura a la que funde el poli(sulfuro de arileno) cíclico no puede determinarse únicamente debido a que varía dependiendo de la composición y peso 50 molecular del poli(sulfuro de arileno) cíclico y los entornos durante el calentamiento, la temperatura de fusión puede analizarse, por ejemplo, analizando el poli(sulfuro de arileno) cíclico usando calorimetría diferencial de barrido. Ejemplos del límite inferior de la temperatura de calentamiento incluyen 180 °C o más, preferentemente 200 °C o más, más preferentemente 220 °C o más, y todavía más preferentemente 240 °C o más. Dentro de estos intervalos de temperatura, el poli(sulfuro de arileno) cíclico se funde, y el poli(sulfuro de arileno) puede obtenerse en un corto 55 tiempo. Por otra parte, si la temperatura es demasiado alta, hay una tendencia a que es probable que se produzcan reacciones secundarias no deseables tipificadas por la reacción de reticulación y reacción de descomposición entre poli(sulfuros de arileno) cíclicos, entre poli(sulfuros de arileno) generados mediante calentamiento y entre poli(sulfuro de arileno) y poli(sulfuro de arileno) cíclico. Es deseable evitar la temperatura a la que tales reacciones secundarias no deseables se producen significativamente, debido a que el poli(sulfuro de arileno) resultante puede tener 60 propiedades deterioradas. Ejemplos del límite superior de la temperatura de calentamiento incluyen 400 °C o menos, preferentemente 360 °C o menos, más preferentemente 320 °C o menos, todavía más preferentemente 300 °C o menos, e incluso más preferentemente 270 °C o menos. En el caso de estas temperaturas o menos, hay una tendencia a efectos adversos sobre las propiedades del poli(sulfuro de arileno) resultante debido a que pueden evitarse reacciones secundarias no deseadas, y puede obtenerse el poli(sulfuro de arileno) que tiene las 65 propiedades anteriormente mencionadas.

[0056] Aunque el tiempo de reacción no puede definirse igualmente debido a que varía dependiendo del contenido y el número de repetición (m) del compuesto cíclico de la fórmula (O) anteriormente descrita y diversas propiedades tales como el peso molecular del poli(sulfuro de arileno) cíclico usado, el tipo de catalizador de polimerización usado y condiciones tales como la temperatura de calentamiento, se fija preferentemente de manera que se eviten en la medida de lo posible las reacciones secundarias no deseables anteriormente descritas. Ejemplos de tiempo de calentamiento incluyen 0,01 a 100 horas, preferentemente 0,05 a 20 horas, y más preferentemente 0,05 a 10 horas. Según el procedimiento de producción preferible de la presente invención, el calentamiento de poli(sulfuro de arileno) cíclico también puede realizarse durante no más de 2 horas. Ejemplos de tiempo de calentamiento incluyen no más de 2 horas, además, no más de 1 hora, no más de 0,5 horas, no superior a 0,3 horas y no más de 0,2 horas. Si no es inferior a 0,01 horas, el poli(sulfuro de arileno) cíclico se convierte suficientemente en poli(sulfuro de arileno), y si no es superior a 100 horas, hay una tendencia a que puedan prevenirse efectos adversos sobre las propiedades del poli(sulfuro de arileno) resultante debido a las reacciones secundarias no deseables.

[0057] El calentamiento del poli(sulfuro de arileno) cíclico también puede realizarse bajo condiciones sustancialmente libres de disolvente. Si el calentamiento se realiza bajo tales condiciones, hay una tendencia a que la temperatura pueda elevarse en un corto tiempo; la tasa de reacción es alta; y el poli(sulfuro de arileno) puede obtenerse fácilmente en un corto tiempo. Condiciones sustancialmente libres de disolvente como se usa en el presente documento significa que el disolvente en poli(sulfuro de arileno) cíclico es no superior al 10% en peso, y es más preferentemente no superior al 3% en peso.

[0058] El calentamiento anteriormente descrito puede realizarse, no hace falta decir, mediante el procedimiento usando un reactor de polimerización general, y también puede realizarse en un molde para producir un artículo moldeado. Además, el calentamiento puede realizarse usando cualquier aparato tal como una extrusora y una amasadora de fundido en tanto que esté equipada con un mecanismo de calentamiento, y pueden emplearse procedimientos conocidos tales como el modo de lotes y el modo continuo.

[0059] El calentamiento de poli(sulfuro de arileno) cíclico se realiza preferentemente en una atmósfera no oxidante, y también se realiza preferentemente en condiciones de presión reducida. Si el calentamiento se realiza en condiciones de presión reducida, es preferible llevar el sistema de reacción una vez bajo una atmósfera no oxidante antes de establecer las condiciones de presión reducida. Hay una tendencia a que esto pueda inhibir la aparición de reacciones secundarias no deseables tales como reacción de reticulación y reacción de descomposición entre poli(sulfuros de arileno) cíclicos, entre poli(sulfuros de arileno) generados mediante calentamiento y entre poli(sulfuro de arileno) y poli(sulfuro de arileno) cíclico. Atmósfera no oxidante se refiere a una atmósfera que tiene una concentración de oxígeno en la fase gaseosa con la que el poli(sulfuro de arileno) cíclico está en contacto no superior al 5% en volumen, preferentemente no superior al 2% en volumen, y más preferentemente una atmósfera que está sustancialmente libre de oxígeno, es decir, una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón, entre las que se prefiere una atmósfera de nitrógeno, especialmente desde el punto de vista de la economía y facilidad de manipulación. Las condiciones de presión reducida significan que la presión en el sistema en el que la reacción se lleva a cabo es menor que la presión atmosférica, y el límite superior es preferentemente no superior a 50 kPa, más preferentemente no superior a 20 kPa, y todavía más preferentemente no superior a 10 kPa. Ejemplos de límites inferiores incluyen no menos de 0,1 kPa, más preferentemente no menos de 0,2 kPa. En condiciones usando una presión reducida no inferior al límite inferior preferible, el compuesto cíclico de bajo peso molecular de la fórmula (O) anteriormente descrita contenido en el poli(sulfuro de arileno) cíclico es menos propenso a desprenderse, mientras que en condiciones usando una presión reducida no superior al límite superior preferible, reacciones secundarias no deseables tales como la reacción de reticulación son menos probables que se produzcan, y puede obtenerse el poli(sulfuro de arileno) que tiene las propiedades anteriormente mencionadas. El calentamiento del poli(sulfuro de arileno) cíclico también puede realizarse bajo condiciones presurizadas. Si el calentamiento se realiza bajo condiciones presurizadas, es preferible llevar el sistema de reacción una vez bajo una atmósfera no oxidante antes de establecer las condiciones presurizadas. Condiciones presurizadas significan que la presión en el sistema en el que la reacción se lleva a cabo es superior a la presión atmosférica, y aunque el límite superior no está particularmente limitado, es preferentemente no superior a 0,2 MPa desde el punto de vista de la facilidad de manipulación del reactor. Bajo tales condiciones, los catalizadores de polimerización son menos propensos a desprenderse con calentamiento, y el poli(sulfuro de arileno) puede obtenerse en un corto tiempo.

[0060] El calentamiento de poli(sulfuro de arileno) cíclico descrito anteriormente también puede realizarse en la co-presencia de un material fibroso. El material fibroso como se usa en el presente documento se refiere a un delgado material similar a hilo, y es preferentemente cualquier material que tenga una estructura estrechamente alargada como fibras naturales. Realizando la conversión de poli(sulfuro de arileno) cíclico en poli(sulfuro de arileno) en presencia de un material fibroso puede producirse fácilmente una estructura compuesta que consiste en poli(sulfuro de arileno) y un material fibroso. Como una estructura tal está reforzada con un material fibroso, tiende a tener, por ejemplo, excelentes propiedades mecánicas en comparación con el caso de poli(sulfuro de arileno) solo.

[0061] Entre diversos materiales fibrosos, las fibras de refuerzo hechas de fibras continuas se usan preferentemente, permitiendo así el alto refuerzo de poli(sulfuro de arileno). Generalmente, cuando se produce una estructura compuesta que consiste en una resina y un material fibroso, es probable que la alta viscosidad de la

resina cuando se funde produzca un mal humedecimiento de la resina y el material fibroso. Por consiguiente, en muchos casos no pueden producirse materiales compuestos uniformes, o no se expresan propiedades mecánicas esperadas. El humedecimiento como se usa en el presente documento significa que hay un contacto físicamente bueno y mantenido de un material fluido tal como una resina fundida y un sustrato sólido tal como un compuesto fibroso de forma que el aire u otro gas no sea sustancialmente capturado entre el material fluido y el sustrato sólido. Hay una tendencia a que cuanto menor sea la viscosidad del material fluido, mejor será la humectación con el material fibroso. El poli(sulfuro de arileno) cíclico de la presente invención tiene una viscosidad significativamente baja cuando se funde en comparación con resinas termoplásticas comunes, por ejemplo, poli(sulfuro de arileno), y por tanto es probable que el humedecimiento con el material fibroso sea bueno. Según el procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) de la presente invención, el poli(sulfuro de arileno) cíclico se convierte en poli(sulfuro de arileno) después de que el poli(sulfuro de arileno) cíclico y el material fibroso formen buen humedecimiento, y por tanto puede obtenerse fácilmente una estructura de material compuesto en la que el material fibroso y el poli(sulfuro de arileno) formen buena humectación.

15 **[0062]** Como material fibroso se prefieren las fibras de refuerzo hechas de fibras continuas como se ha mencionado anteriormente, y las fibras de refuerzo usadas en la presente invención no están particularmente limitadas. Ejemplos de las fibras de refuerzo adecuadamente usadas incluyen, en general, fibras que tienen una buena resistencia al calor y resistencia a la tracción usadas como una fibra de refuerzo de alto rendimiento. Ejemplos de las fibras de refuerzo incluyen fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de grafito, fibras de aramida, 20 fibras de carburo de silicio, fibras de alúmina y fibras de boro. Entre ellas, las fibras de carbono y las fibras de grafito, que tienen una buena resistencia específica y módulo específico, y son conocidas por hacer una gran contribución al ahorro de peso, pueden ejemplificarse como las mejores. Como fibras de carbono y fibras de grafito pueden usarse cualquier tipo de fibras de carbono y fibras de grafito dependiendo del uso previsto, pero las más adecuadas son fibras de carbono de alta resistencia y de alta elasticidad adecuadas que tienen una resistencia a la tracción de 450 25 Kgf/mm² y una elasticidad a la tracción del 1,6% o más. Si se usan fibras de refuerzo fibrosas continuas, la longitud es preferentemente no inferior a 5 cm. Si la longitud está dentro de este intervalo, es fácil expresar la resistencia de las fibras de refuerzo suficientemente como material compuesto. Las fibras de carbono y las fibras de grafito también pueden usarse en una mezcla con otras fibras de refuerzo. Las fibras de refuerzo no están limitadas en su forma o disposición y pueden usarse, por ejemplo, incluso si están dispuestas en una única dirección o una dirección al azar, 30 o tienen una forma de una hoja, una esterilla, una tela o una trenza. Aunque la disposición en la que las fibras de refuerzo están extendidas y alineadas en una única dirección es la más adecuada, especialmente para la aplicación que requiere una alta resistencia específica y módulo específico, la disposición (similar a tela) similar a tejido fácil de manipular también es adecuada para la presente invención.

35 **[0063]** La conversión de poli(sulfuro de arileno) cíclico en poli(sulfuro de arileno) descrita anteriormente también puede realizarse en presencia de una carga(s). Ejemplos de cargas incluyen, por ejemplo, vidrio no fibroso, carbón no fibroso y cargas inorgánicas tales como carbonato cálcico, óxido de titanio y alúmina. Ejemplos

[0064] La presente invención se describirá ahora en detalle a modo de ejemplos. Estos ejemplos son ilustrativos y no restrictivos.

<Medición del peso molecular>

45 **[0065]** Con respecto al peso molecular del poli(sulfuro de arileno) y poli(sulfuro de arileno) cíclico, el peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio en peso (Mw) equivalente a poliestireno se calcularon usando cromatografía de exclusión molecular (GPC), que es un tipo de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Las condiciones de medición de GPC se muestran a continuación.

Aparato: SSC-7100, Senshu Scientific Co.

Columna: GPC 3506, Senshu Scientific Co.

50 Eluyente: 1-cloronaftaleno

Detector: detector del índice de refracción diferencial

Temperatura de la columna: 210 °C

Temperatura del baño antes del termostato: 250 °C

Temperatura del baño del termostato de la bomba: 50 °C

55 Temperatura del detector: 210 °C

Velocidad de flujo: 1,0 ml/min

Volumen de inyección de muestra: 300 µl (suspensión: aproximadamente 0,2% en peso).

<Medición de la conversión>

60

[0066] El cálculo de la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en poli(sulfuro de fenileno) se realizó usando cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC) mediante el procedimiento descrito a continuación.

[0067] El producto de aproximadamente 10 mg obtenido mediante calentamiento de poli(sulfuro de arileno) cíclico se disolvió en aproximadamente 5 g de 1-cloronaftaleno a 250 °C y se enfrió a temperatura ambiente para formar un

precipitado. Usando un filtro de membrana que tiene un tamaño de poro de 0,45 μm , la materia insoluble de 1-cloronaftaleno insoluble se separó por filtración para obtener materia soluble de 1-cloronaftaleno. La cantidad de poli(sulfuro de arileno) cíclico sin reaccionar se determinó cuantitativamente por determinación de HPLC de la materia soluble obtenida y se calculó la conversión de poli(sulfuro de arileno) cíclico en poli(sulfuro de arileno). Las

5 condiciones de medición de HPLC se muestran a continuación.

Aparato: serie LC-10Avp fabricado por Shimadzu Corporation

Columna: Mightysil RP-18 GP150-4.6 (5 μm)

Detector: detector de matriz de fotodiodos (UV = 270 nm).

10 <Medición de la tasa de pérdida de peso tras el calentamiento de poli(sulfuro de arileno)>

[0068] La tasa de pérdida de peso tras el calentamiento de poli(sulfuro de arileno) se realizó bajo las siguientes condiciones usando un analizador termogravimétrico. Como muestra se usaron gránulos finos de no más de 2 mm.

Aparato: TGA7 fabricado por PerkinElmer Co.

15 Atmósfera de medición: bajo una corriente de nitrógeno

Peso de muestra añadida: aproximadamente 10 mg

Condiciones de medición:

20 **[0069]**

(a) Mantener a una temperatura programada de 50 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 minuto

(b) Aumentar la temperatura de la temperatura programada de 50 $^{\circ}\text{C}$ a 350 $^{\circ}\text{C}$. Tasa de aumento de temperatura: 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

25

<Medición de la estructura fina de absorción de rayos X (XAFS)>

[0070] La estructura fina de absorción de rayos X de un compuesto de metal de transición se realizó bajo las siguientes condiciones.

30 Instalación experimental: High Energy Accelerator Research Organization (KEK) Photon Factory

Estación experimental: BL-9A

Espectroscopio: espectroscopio de 2 cristales de Si (111)

Borde de absorción: borde de absorción de Pd-L3 (3180 eV)

Procedimiento de detección: rendimiento de fluorescencia

35 Detector usado: cámara de ionización (usando el gas de N_2 (30%) + He (70%)), detector Lytle (usando gas Ar)

Preparación de muestras: frotar una cinta de carbón con una muestra de polvo

Condiciones de medición: etapa de 0,35 eV, 1 s/etapa

Condiciones de análisis: E0: 3173,0 eV, intervalo pre-borde: -10 a -5 eV, intervalo de normalización: 18 a 27 eV

40 Ejemplo de referencia 1 (preparación de poli(sulfuro de arileno) cíclico)

[0071] A un autoclave de acero inoxidable equipado con un agitador se cargaron 14,03 g (0,120 moles) de una disolución acuosa al 48% en peso de hidrosulfuro de sodio, 12,50 g (0,144 moles) de una disolución acuosa al 48% en peso preparada usando 96% de hidróxido sódico, 615,0 g (6,20 moles) de N-metil-2-pirrolidona (NMP) y 18,08 g

45 (0,123 moles) de p-diclorobenceno (p-DCB). El recipiente de reacción se sustituyó minuciosamente con nitrógeno y luego se cerró herméticamente bajo gas nitrógeno.

[0072] Mientras se agitaba a 400 rpm, la temperatura se elevó de temperatura ambiente a 200 $^{\circ}\text{C}$ durante aproximadamente 1 hora. En este momento, la presión en el recipiente de reacción era 0,35 MPa en presión manométrica. Después, la temperatura se elevó de 200 $^{\circ}\text{C}$ a 270 $^{\circ}\text{C}$ durante aproximadamente 30 minutos. La presión en el recipiente de reacción en este momento era de 1,05 MPa de presión manométrica. Después de mantenerse a 270 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora, el recipiente de reacción se enfrió rápidamente a temperatura casi ambiente, y entonces el contenido se recuperó.

55 **[0073]** El análisis de los contenidos obtenidos por cromatografía de gases y cromatografía de líquidos de alto rendimiento mostró que la tasa de consumo de p-DCB monomérico era del 93% y que la tasa de producción de PPS cíclico basándose en la suposición de que todos los componentes de azufre en la mezcla de reacción se convirtieran en PPS cíclico era del 18,5%.

60 **[0074]** Con aproximadamente 1500 g de agua de intercambio iónico, 500 g de los contenidos obtenidos se diluyeron, y luego se filtraron a través de un filtro de vidrio que tenía una abertura de malla promedio de 10 a 16 μm . Los componentes retenidos sobre el filtro se dispersaron en aproximadamente 300 g de agua de intercambio iónico y se agitaron a 70 $^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos. La misma operación de filtración que se ha descrito anteriormente se repitió durante un total de tres veces para obtener un sólido blanco. Éste se secó a vacío durante la noche a 80 $^{\circ}\text{C}$

65 para obtener un sólido seco.

[0075] El sólido obtenido se colocó en un cartucho de extracción, y los componentes de bajo peso molecular contenidos en el contenido sólido se separaron realizando extracción con Soxhlet durante aproximadamente 5 horas usando cloroformo como disolvente.

5 **[0076]** Los componentes sólidos que quedaron en el cartucho de extracción después de la operación de extracción se secaron a 70 °C durante la noche a presión reducida para obtener aproximadamente 6,98 g de un sólido blanquecino. Como resultado del análisis, el espectro de absorción en el análisis de espectroscopía por infrarrojos mostró que éste era un compuesto que tenía estructura de sulfuro de fenileno, y el peso molecular promedio en peso era 6.300.

10

[0077] El disolvente se eliminó del extracto obtenido por la operación de extracción usando cloroformo, y entonces se añadieron aproximadamente 5 g de cloroformo para preparar una suspensión, que se añadió gota a gota con agitación a aproximadamente 300 g de metanol. El precipitado así obtenido se recuperó por filtración y se secó a vacío a 70 °C durante 5 horas para obtener 1,19 g de polvo blanco. Del espectro de absorción en el análisis por espectroscopía infrarroja se confirmó que este polvo blanco era un compuesto compuesto por unidades de sulfuro de fenileno. Además, del análisis del espectro de masas de los componentes resueltos por cromatografía de líquidos de alto rendimiento (aparato; M-1200H fabricado por Hitachi, Ltd.), y además de la información del peso molecular de EM-MALDI-TOF, se demostró que este polvo blanco era poli(sulfuro de fenileno) cíclico que tiene una unidad de sulfuro de p-fenileno como unidad constituyente principal, comprende un compuesto cíclico, siendo el número de repetición de la unidad 4 a 13 en una cantidad de aproximadamente el 99% en peso, y se usa adecuadamente para producir el poli(sulfuro de arileno) de la presente invención. La determinación por GPC mostró que el poli(sulfuro de fenileno) cíclico fue completamente soluble en 1-cloronaftaleno a temperatura ambiente y que el peso molecular promedio en peso era 900.

15

20

25 Ejemplo de referencia 2

[0078] Se cargó un autoclave con 118 g (1 moles) de hidrosulfuro de sodio al 47%, 42,9 g (1,03 moles) de hidróxido sodico al 96%, 162 g (1,64 moles) de N-metil-2-pirrolidona (NMP), 23,3 g (0,283 moles) de acetato sodico y 150 g de agua de intercambio iónico, y se calentó gradualmente a 235 °C a presión atmosférica bajo nitrógeno durante aproximadamente 3 horas. Después de destilar 213 g de agua y 4,0 g (40,4 mmoles) de NMP, el recipiente de reacción se enfrió a 160 °C. La cantidad de sulfuro de hidrógeno dispersado fue 25 mmoles.

30

[0079] A continuación, 148 g (1,01 moles) de p-diclorobenceno (p-DCB) y 131 g (1,33 moles) de NMP se añadieron adicionalmente, y el recipiente de reacción se cerró herméticamente bajo gas nitrógeno. Mientras se agitaba a 400 rpm, la temperatura se elevó de 200 °C a 270 °C a una tasa de 0,6 °C/min, y la reacción continuó a 270 °C durante 140 minutos. Después, mientras se enfriaba el recipiente de reacción a 240 °C durante 20 minutos, se inyectaron 33,3 g (1,85 moles) de agua en el sistema, y el recipiente de reacción se enfrió luego de 240 °C a 210 °C a una tasa de 0,4 °C/min. Después, el recipiente de reacción se enfrió rápidamente a temperatura casi ambiente.

35

[0080] El contenido se sacó y se diluyó con 400 mililitros de NMP, después de lo cual el disolvente y el sólido se separaron por filtración a través de un tamiz (80 de malla). Las partículas obtenidas se lavaron de nuevo con 480 mililitros de NMP a 85 °C. Después, las partículas se lavaron cinco veces con 840 mililitros de agua caliente y se separaron por filtración para obtener partículas de polímero de PPS. Éstas se calentaron bajo una corriente de nitrógeno a 150 °C durante 5 horas, y luego se secaron a 150 °C durante la noche a presión reducida.

40

[0081] Se mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido era 36.100 y que la polidispersidad era 2,30. La medición de la tasa de pérdida de peso tras el calentamiento del producto obtenido mostró que ΔPr era del 0,25%.

50 Ejemplo 1

[0082] Al poli(sulfuro de fenileno) cíclico obtenido en el Ejemplo de referencia 1 se añadió 1% en moles de tetraquis(trifenilfosfina)paladio basado en átomos de azufre en el poli(sulfuro de fenileno) cíclico, y 100 mg del polvo mixto resultante se dispusieron en una ampolla de vidrio, después de lo cual la atmósfera en la ampolla se sustituyó con nitrógeno. La ampolla se colocó en un horno eléctrico controlado a 300 °C y se calentó durante 60 minutos, después de lo cual la ampolla se sacó y se enfrió a temperatura ambiente para obtener un sólido negro. El producto fue completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 93%. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

55

[0083] La determinación por GPC confirmó el pico derivado de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el pico del polímero producido (PPS) y mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido fue 17.800 y que la polidispersidad fue 2,11. La medición de la tasa de pérdida de peso tras el calentamiento del producto obtenido mostró que ΔPr fue del 0,12%. Los resultados del análisis de estructura fina de absorción de rayos X de tetraquis(trifenilfosfina)paladio se muestran en la FIG. 1, que muestra que el máximo de pico del coeficiente de absorción en la absorción de rayos X cerca del borde después de la normalización fue 2,99.

60

65

Ejemplo 2

[0084] Se repitió la misma operación que en el Ejemplo 1, excepto que se usó tris(dibencilidenacetona)dipaladio en lugar de la tetraquis(trifenilfosfina)paladio usada en el Ejemplo 1 para obtener un sólido negro. El producto fue
5 completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 90%. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0085] La determinación por GPC confirmó el pico derivado de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el pico del polímero producido (PPS) y mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido fue 42.200 y que la
10 polidispersidad fue 1,90. La medición de la tasa de pérdida de peso tras el calentamiento del producto obtenido mostró que ΔPr fue del 0,06%. El análisis de estructura fina de absorción de rayos X de tris(dibencilidenacetona)dipaladio mostró que el máximo de pico del coeficiente de absorción en la absorción de rayos X cerca del borde después de la normalización fue 3,43.

15 Ejemplo 3

[0086] Se repitió la misma operación que en el Ejemplo 1, excepto que se usó tetraquis(trifenilfosfina)níquel en lugar de la tetraquis(trifenilfosfina)paladio usada en el Ejemplo 1 para obtener un sólido negro. El producto fue
20 completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 72%. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0087] La determinación por GPC confirmó el pico derivado de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el pico del polímero producido (PPS) y mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido fue 43.500 y que la
25 polidispersidad fue 1,69. La medición de la tasa de pérdida de peso tras el calentamiento del producto obtenido mostró que ΔPr fue del 0,19%.

Ejemplo comparativo 1

[0088] En una ampolla de vidrio se dispusieron 100 mg del poli(sulfuro de fenileno) cíclico obtenido en el Ejemplo
30 de referencia 1, y la atmósfera en la ampolla se sustituyó con nitrógeno. La ampolla se colocó en un horno eléctrico controlado a 300 °C y se calentó durante 60 minutos, después de lo cual la ampolla se sacó y se enfrió a temperatura ambiente para obtener un producto resinoide marrón. El producto fue completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 54%. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0089] La determinación por GPC confirmó el pico derivado de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el pico del polímero producido (PPS) y mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido fue 62.300 y que la
35 polidispersidad fue 1,77.

40 Ejemplo comparativo 2

[0090] Se repitió la misma operación que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que la temperatura de calentamiento en el horno eléctrico se cambió a 340 °C para obtener un producto resinoide marrón. El producto fue
45 completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 92%. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0091] La determinación por GPC confirmó el pico derivado de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el pico del polímero producido (PPS) y mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido fue 68.200 y que la
50 polidispersidad fue 2,04. Resultó que, si el poli(sulfuro de fenileno) cíclico se calentaba en ausencia de un compuesto de metal de transición de valencia cero, se requerían condiciones de alta temperatura para completar la conversión del poli(sulfuro de fenileno).

[0092] La comparación de la conversión ejemplificada en los Ejemplos 1 a 3 y la conversión mostrada en los Ejemplos comparativos 1 y 2 mostró que el compuesto de metal de transición de valencia cero usado en la presente
55 invención promovió la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS.

Ejemplo comparativo 3

[0093] Se repitió la misma operación que en el Ejemplo 1, excepto que se usó disulfuro de difenilo en lugar de la tetraquis(trifenilfosfina)paladio usada en el Ejemplo 1 para obtener un sólido marrón. El producto fue completamente
60 soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 63%. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0094] La determinación por GPC confirmó el pico derivado de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el pico del polímero producido (PPS) y mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido fue 49.900 y que la
65

polidispersidad fue 1,77. Aunque el compuesto de catalizador de radical promovió la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico, el valor de la conversión fue bajo en comparación con el de los ejemplos.

Ejemplo comparativo 4

5

[0095] Se repitió la misma operación que en el Ejemplo 1, excepto que se usó una sal de sodio de tiofenol en lugar de la tetraquis(trifenilfosfina)paladio usada en el Ejemplo 1 para obtener un sólido marrón. El producto fue completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 35%. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

10

[0096] La determinación por GPC confirmó el pico derivado de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el pico del polímero producido (PPS) y mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido fue 26.900 y que la polidispersidad fue 1,68. El compuesto de catalizador iónico no promovió la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico, y el valor de la conversión fue bajo en comparación con el del Ejemplo comparativo 1.

15

[Tabla 1]

[0097]

20

Tabla 1

	Especie de catalizador	Cantidad de catalizador ¹⁾ (% en moles)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (min)	Conversión (%)
Ejemplo 1	Pd(tpp) ₄ ²⁾	1	300	60	93
Ejemplo 2	Pd ₂ (dba) ₃ ³⁾	1	300	60	90
Ejemplo 3	Ni(tpp) ₄	1	300	60	72
Ejemplo comparativo 1	-	-	300	60	54
Ejemplo comparativo 2	-	-	340	60	92
Ejemplo comparativo 3	PhSSPh ⁴⁾	1	300	60	63
Ejemplo comparativo 4	PhSNa ⁵⁾	1	300	60	35

1) Cantidad de catalizador (% en moles) basado en átomos de azufre en el poli(sulfuro de fenileno) cíclico
 2) tetraquis(trifenilfosfina)paladio
 3) tris(dibencilidenacetona)dipaladio
 4) disulfuro de difenilo
 5) sal de sodio de tiofenol

Ejemplo 4

[0098] Se repitió la misma operación que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de tetraquis(trifenilfosfina)paladio añadida fue del 0,5% en moles para obtener un sólido marrón. El producto fue completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 90%.

25

[0099] La determinación por GPC confirmó el pico derivado de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el pico del polímero producido (PPS) y mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido fue 26.200 y que la polidispersidad fue 2,24. La medición de la tasa de pérdida de peso tras el calentamiento del producto obtenido mostró que ΔPr fue del 0,10%. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

30

[0100] La comparación de las conversiones ejemplificadas en el Ejemplo 1 y el Ejemplo 4 mostró que, si el compuesto de metal de transición de valencia cero de la presente invención se usa, el poli(sulfuro de fenileno) cíclico se convierte suficientemente en PPS, aunque la concentración usada se reduce, y puede obtenerse el PPS que tiene las propiedades anteriormente mencionadas.

35

Ejemplo 5

40

[0101] Al poli(sulfuro de fenileno) cíclico obtenido en el Ejemplo de referencia 1 se añadieron 0,5% en moles de acetato de paladio y 2% en moles de trifenilfosfina, basado en átomos de azufre en el poli(sulfuro de fenileno) cíclico, y 100 mg del polvo mixto resultante se dispusieron en una ampolla de vidrio, después de lo cual la atmósfera en la ampolla se sustituyó con nitrógeno. La ampolla se colocó en un horno eléctrico controlado a 300 °C y se calentó durante 60 minutos, después de lo cual la ampolla se sacó y se enfrió a temperatura ambiente para obtener un sólido negro. El producto fue completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 74%.

45

[0102] La determinación por GPC confirmó el pico derivado de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el pico del

polímero producido (PPS) y mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido fue 23.000 y que la polidispersidad fue 1,75. La medición de la tasa de pérdida de peso tras el calentamiento del producto obtenido mostró que ΔPr fue del 0,08%. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

5 Ejemplo 6

[0103] Se repitió la misma operación que en el Ejemplo 4, excepto que se usó bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio en lugar de la tetraquis(trifenilfosfina)paladio usada en el Ejemplo 4 para obtener un sólido negro. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 99%.

[0104] La determinación por GPC confirmó el pico derivado de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el pico del polímero producido (PPS) y mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido fue 36.700 y que la polidispersidad fue 2,50. El producto fue parcialmente insoluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C, pero el análisis por espectroscopía de infrarrojos mostró que la materia insoluble no era un compuesto que tuviera estructura de sulfuro de fenileno. La medición de la tasa de pérdida de peso tras el calentamiento del producto obtenido mostró que ΔPr fue del 0,15%. Los resultados se muestran en la Tabla 2. El análisis de estructura fina de absorción de rayos X de bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio mostró que el máximo de pico del coeficiente de absorción en la absorción de rayos X cerca del borde después de la normalización fue 2,07.

20 Ejemplo 7

[0105] Al poli(sulfuro de fenileno) cíclico obtenido en el Ejemplo de referencia 1 se añadieron 0,5% en moles de cloruro de paladio y 1% en moles de 1,2-bis(difenilfosfino)etano, basado en átomos de azufre en el poli(sulfuro de fenileno) cíclico, y 100 mg del polvo mixto resultante se dispusieron en una ampolla de vidrio, después de lo cual la atmósfera en la ampolla se sustituyó con nitrógeno. La ampolla se colocó en un horno eléctrico controlado a 300 °C y se calentó durante 60 minutos, después de lo cual la ampolla se sacó y se enfrió a temperatura ambiente para obtener un sólido marrón. El producto fue parcialmente insoluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 72%.

[0106] La medición de la tasa de pérdida de peso tras el calentamiento del producto obtenido mostró que ΔPr fue del 0,02%. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

35 Ejemplo 8

[0107] Al poli(sulfuro de fenileno) cíclico obtenido en el Ejemplo de referencia 1 se añadió 1% en moles de cloruro de níquel y 2% en moles de 1,2-bis(difenilfosfino)etano, basado en átomos de azufre en el poli(sulfuro de fenileno) cíclico, y 100 mg del polvo mixto resultante se dispusieron en una ampolla de vidrio, después de lo cual la atmósfera en la ampolla se sustituyó con nitrógeno. La ampolla se colocó en un horno eléctrico controlado a 300 °C y se calentó durante 60 minutos, después de lo cual la ampolla se sacó y se enfrió a temperatura ambiente para obtener un sólido marrón. El producto fue parcialmente insoluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 72%.

[0108] La medición de la tasa de pérdida de peso tras el calentamiento del producto obtenido mostró que ΔPr fue del 0,12%. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 9

[0109] Se repitió la misma operación que en el Ejemplo 4, excepto que se usó dicloruro de [1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio en lugar de la tetraquis(trifenilfosfina)paladio usada en el Ejemplo 4 para obtener un sólido marrón. El producto fue completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 70%.

[0110] La medición de la tasa de pérdida de peso tras el calentamiento del producto obtenido mostró que ΔPr fue del 0,02%. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[0111] La comparación de la conversión ejemplificada en los Ejemplos 4 a 9 y la conversión mostrada en el Ejemplo comparativo 1 mostró que el catalizador de polimerización en la presente invención promovió la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS tanto cuando un compuesto de metal de transición de valencia cero se añadió directamente como cuando un compuesto de metal de transición de valencia cero se formó dentro del sistema.

Ejemplo comparativo 5

[0112] Se repitió la misma operación que en el Ejemplo 4, excepto que se usó cloruro de paladio en lugar de la

tetraquis(trifenilfosfina)paladio usada en el Ejemplo 4 para obtener un sólido negro. El producto fue parcialmente insoluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 32%. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

5 **[0113]** El cloruro de paladio no promovió la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico. Los resultados del análisis de estructura fina de absorción de rayos X del cloruro de paladio se muestran en la FIG. 2, que muestra que el máximo de pico del coeficiente de absorción en la absorción de rayos X cerca del borde después de la normalización fue 6,32.

10 Ejemplo comparativo 6

[0114] Al poli(sulfuro de fenileno) cíclico obtenido en el Ejemplo de referencia 1 se añadió 1% en moles de cloruro de níquel basado en átomos de azufre en el poli(sulfuro de fenileno) cíclico y 100 mg del polvo mixto resultante se dispusieron en una ampolla de vidrio, después de lo cual la atmósfera en la ampolla se sustituyó con nitrógeno. La

15 ampolla se colocó en un horno eléctrico controlado a 300 °C y se calentó durante 60 minutos, después de lo cual la ampolla se sacó y se enfrió a temperatura ambiente para obtener un sólido marrón. El producto fue completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 42%. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

20 **[0115]** El cloruro de níquel no promovió la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico.

[0116] La comparación de la conversión ejemplificada en el Ejemplo 7 y la conversión mostrada en el Ejemplo comparativo 5 y la comparación de la conversión ejemplificada en el Ejemplo 8 y la conversión mostrada en el

25 conversión de poli(sulfuro de arileno) cíclico.

Ejemplo comparativo 7

30 **[0117]** Se repitió la misma operación que en el Ejemplo 4, excepto que se usó 2,2'-ditiobis(benzotiazol) en lugar de la tetraquis(trifenilfosfina)paladio usada en el Ejemplo 4 para obtener un sólido negro. El producto fue completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 63%.

35 **[0118]** La determinación por GPC confirmó el pico derivado de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el pico del polímero producido (PPS) y mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido fue 27.300 y que la polidispersidad fue 1,62. La medición de la tasa de pérdida de peso tras el calentamiento del producto obtenido mostró que ΔPr fue del 0,21%. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

40 **[0119]** La comparación de la conversión y la tasa de pérdida de peso tras el calentamiento ejemplificada en los Ejemplos 4 a 9 y la conversión y la tasa de pérdida de peso tras el calentamiento mostradas en el Ejemplo comparativo 7 mostró que la presente invención, en comparación con procedimientos conocidos que usan un compuesto de catalizador de radical, promueve la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS y adicionalmente reduce la pérdida de peso tras el calentamiento de PPS.

45 **[0120]** La comparación de la tasa de pérdida de peso tras el calentamiento ejemplificada en los Ejemplos 4 a 9 y la tasa de pérdida de peso tras el calentamiento mostrada en el Ejemplo de referencia 2 mostró que la presente invención proporciona el PPS que tiene una menor tasa de pérdida de peso tras el calentamiento que la del PPS obtenido por un procedimiento convencional.

50 **[Tabla 2]**

[0121]

Tabla 2

	Especie de catalizador	Cantidad de catalizador ¹⁾ (moles%)	Especies de ligando	Cantidad de ligando ¹⁾ (% en moles)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (min)	Conversión (%)	Tasa de pérdida de peso tras el calentamiento (%) ²⁾
Ejemplo 4	Pd(tpp) ₄ ³⁾	0,5	-	-	300	60	90	0,10
Ejemplo 5	Pd(OAc) ₂ ⁴⁾	0,5	tpp ⁵⁾	2	300	60	74	0,08
Ejemplo 6	Pd(dppe) ₂ ⁶⁾	0,5	-	-	300	60	99	0,15
Ejemplo 7	PdCl ₂	0,5	dppe ⁷⁾	1	300	60	72	0,02
Ejemplo 8	NiCl ₂	1	dppe	2	300	60	72	0,12
Ejemplo 9	PdCl ₂ (dppe) ⁸⁾	0,5	-	-	300	60	70	0,02

	Especie de catalizador	Cantidad de catalizador ¹⁾ (moles%)	Especies de ligando	Cantidad de ligando ¹⁾ (% en moles)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (min)	Conversión (%)	Tasa de pérdida de peso tras el calentamiento (%) ²⁾
Ejemplo comparativo 5	PdCl ₂	0,5	-	-	300	60	32	-
Ejemplo comparativo 6	NiCl ₂	1	-	-	300	60	42	-
Ejemplo comparativo 7	DTB ⁹⁾	0,5	-	-	300	60	63	0,21
Ejemplo de referencia 2 ¹⁰⁾	-	-	-	-	-	-	-	0,25

1) Cantidad de catalizador (% en moles) basado en átomos de azufre en el poli(sulfuro de fenileno) cíclico
2) Tasa de pérdida de peso tras el calentamiento (ΔPr) = $(P1-P2)/P1 \times 100$
P1: un peso de muestra en el momento en el que se alcanzan 100 °C
P2: un peso de muestra en el momento en el que se alcanzan 330 °C
Condición de calentamiento (la tasa de aumento de temperatura): 20 °C/min de 50 °C a 350 °C
3) tetraquis(trifenilfosfina)paladio
4) acetato de paladio
5) trifenilfosfina
6) bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio
7) 1,2-bis(difenilfosfino)etano
8) dicloruro de [1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio
9) 2,2'-ditiobis(benzotiazol)
10) PPS obtenido por un procedimiento convencional

Ejemplo 10

5 **[0122]** Se repitió la misma operación que en el Ejemplo 4, excepto que el tiempo de calentamiento en el horno eléctrico se cambió a 10 minutos para obtener un sólido marrón. El producto fue completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 93%. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

10 **[0123]** La determinación por GPC confirmó el pico derivado de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el pico del polímero producido (PPS) y mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido fue 24.800 y que la polidispersidad fue 2,30.

Ejemplo 11

15 **[0124]** Se repitió la misma operación que en el Ejemplo 2, excepto que el tiempo de calentamiento en el horno eléctrico se cambió a 10 minutos para obtener un sólido negro. El producto fue completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 87%. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

20 **[0125]** La determinación por GPC confirmó el pico derivado de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el pico del polímero producido (PPS) y mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido fue 44.100 y que la polidispersidad fue 1,89.

Ejemplo comparativo 8

25 **[0126]** Se repitió la misma operación que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que el tiempo de calentamiento en el horno eléctrico se cambió a 10 minutos para obtener un sólido marrón. El producto fue completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 12%. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

30 **[0127]** La comparación de la conversión ejemplificada en los Ejemplos 10 y 11 y la conversión mostrada en el Ejemplo comparativo 8 mostró que, según la presente invención, el poli(sulfuro de fenileno) cíclico puede convertirse en PPS en un corto tiempo.

Ejemplo comparativo 9

35 **[0128]** Se repitió la misma operación que en el Ejemplo comparativo 3, excepto que el tiempo de calentamiento en el horno eléctrico se cambió a 10 minutos para obtener un sólido marrón. El producto fue completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 16%. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

40

[0129] La determinación por GPC confirmó el pico derivado de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el pico del polímero producido (PPS) y mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido fue 14.700 y que la polidispersidad fue 1,33.

5 **[0130]** En una polimerización de corto tiempo usando un compuesto de catalizador de radical, en comparación con los ejemplos, la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue insuficiente.

[0131] La comparación de la conversión ejemplificada en los Ejemplos 10 y 11 y la conversión mostrada en el Ejemplo comparativo 9 mostró que, según la presente invención, el poli(sulfuro de fenileno) cíclico puede convertirse en PPS en incluso un corto tiempo, en cuyo tiempo los procedimientos conocidos usando un compuesto de catalizador de radical no muestran efecto.

[Tabla 3]

15 **[0132]**

Tabla 3

	Especie de catalizador	Cantidad de catalizador ¹⁾ (% en moles)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (min)	Conversión (%)
Ejemplo 10	Pd(tpp) ₄ ²⁾	0,5	300	10	93
Ejemplo 11	Pd ₂ (dba) ₃ ³⁾	1	300	10	87
Ejemplo comparativo 8	-	-	300	10	12
Ejemplo comparativo 9	PhSSPh ⁴⁾	1	300	10	16

1) Cantidad de catalizador (% en moles) basado en átomos de azufre en el poli(sulfuro de fenileno) cíclico
 2) tetraquis(trifenilfosfina)paladio
 3) tris(dibencilidenacetona)dipaladio
 4) disulfuro de difenilo

Ejemplo 12

20

[0133] Se repitió la misma operación que en el Ejemplo 10, excepto que la temperatura de calentamiento en el horno eléctrico se cambió a 260 °C para obtener un sólido marrón. El producto fue completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 93%. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

25

[0134] La determinación por GPC confirmó el pico derivado de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el pico del polímero producido (PPS) y mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido fue 19.700 y que la polidispersidad fue 1,95.

30 Ejemplo 13

[0135] Se repitió la misma operación que en el Ejemplo 11, excepto que la temperatura de calentamiento en el horno eléctrico se cambió a 260 °C para obtener un sólido negro. El producto fue completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 81%. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

35

[0136] La determinación por GPC confirmó el pico derivado de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el pico del polímero producido (PPS) y mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido fue 49.500 y que la polidispersidad fue 1,83.

40

Ejemplo 14

[0137] Se repitió la misma operación que en el Ejemplo 6, excepto que la temperatura de calentamiento en el horno eléctrico se cambió a 260 °C y que el tiempo de calentamiento se cambió a 10 minutos para obtener un sólido marrón. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 99%. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

45

[0138] La determinación por GPC confirmó el pico derivado de poli(sulfuro de fenileno) cíclico y el pico del polímero producido (PPS) y mostró que el peso molecular promedio en peso del PPS obtenido fue 31.900 y que la polidispersidad fue 2,15. El producto fue parcialmente insoluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C, pero la medición de IR mostró que la materia insoluble no era un compuesto que tuviera la estructura de sulfuro de fenileno.

50

Ejemplo comparativo 10

[0139] Se repitió la misma operación que en el Ejemplo comparativo 8, excepto que la temperatura de calentamiento en el horno eléctrico se cambió a 260 °C para obtener un sólido marrón. El producto fue completamente soluble en 1-cloronaftaleno a 250 °C. La determinación por HPLC mostró que la conversión de poli(sulfuro de fenileno) cíclico en PPS fue del 2%. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

[0140] La comparación de la conversión ejemplificada en los Ejemplos 12 a 14 y la conversión mostrada en el Ejemplo comparativo 10 mostró que, según la presente invención, el poli(sulfuro de fenileno) cíclico puede convertirse en PPS a una baja temperatura y en un corto tiempo.

[Tabla 4]

[0141]

15

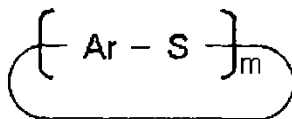
Tabla 4

	Especie de catalizador	Cantidad de catalizador ¹⁾ (% en moles)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (min)	Conversión (%)
Ejemplo 12	Pd(tPP) ₄ ²⁾	0,5	260	10	93
Ejemplo 13	Pd ₂ (dba) ₃ ³⁾	1	260	10	81
Ejemplo 14	Pd(dppe) ₂ ⁴⁾	0,5	260	10	99
Ejemplo comparativo 10	-	-	260	10	2

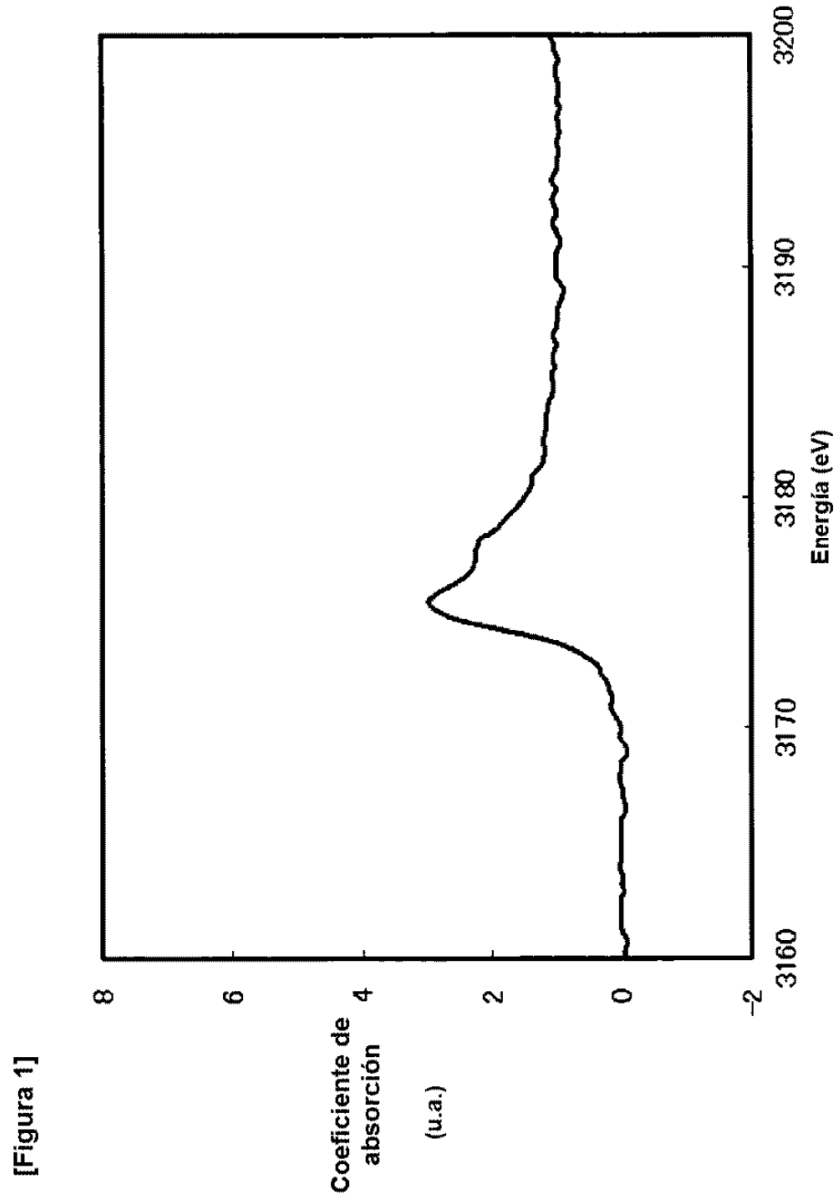
1) Cantidad de catalizador (% en moles) basado en átomos de azufre en el poli(sulfuro de fenileno) cíclico
 2) tetraquis(trifenilfosfina)paladio
 3) tris(dibencilidenacetona)dipaladio
 4) bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio

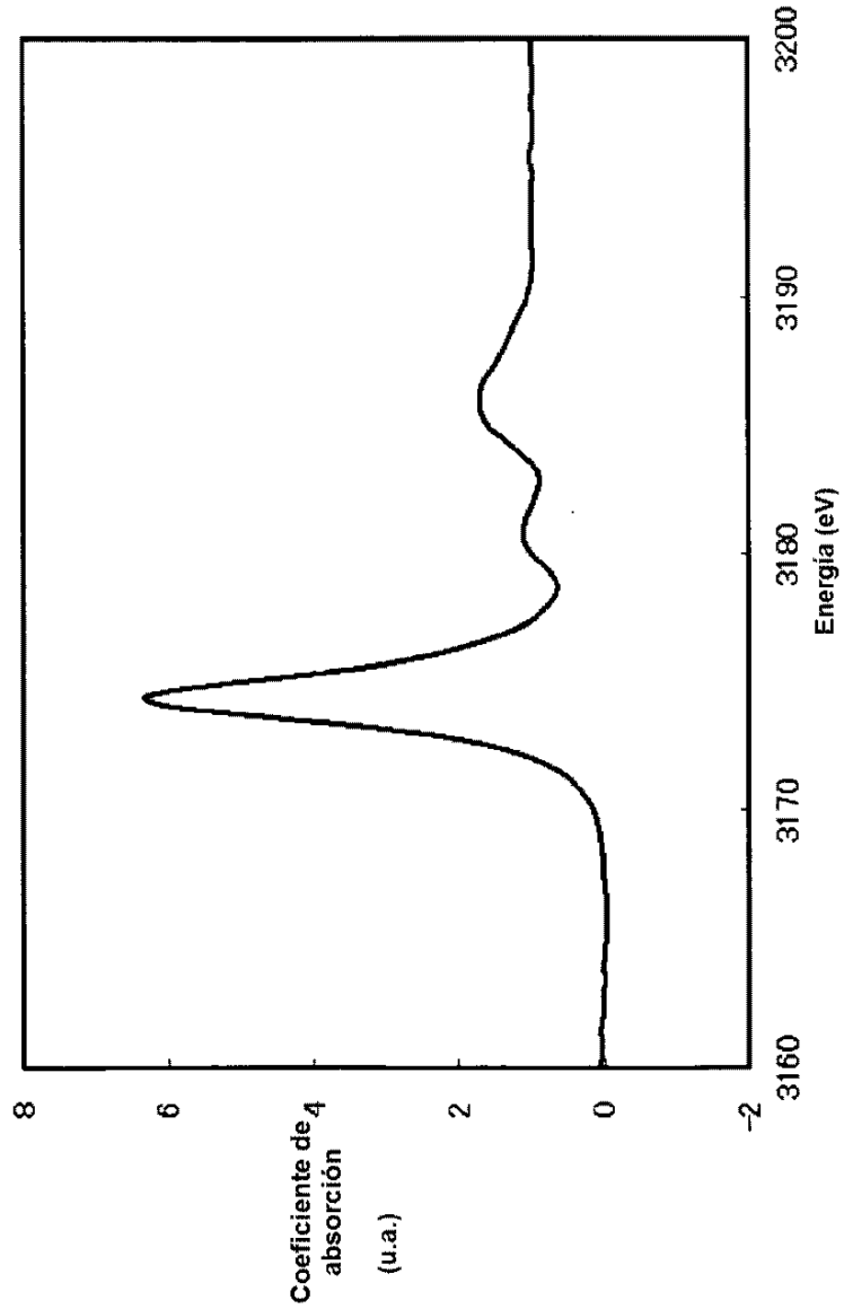
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno), que comprende calentar un poli(sulfuro de arileno) cíclico en presencia de un compuesto de metal de transición de valencia cero.
- 5 2. El procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 1, en el que el calentamiento se lleva a cabo bajo condiciones sustancialmente libres de disolvente.
3. El procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el compuesto de metal de transición de valencia cero es un compuesto que comprende un metal(es) de transición del grupo 8 al grupo 11 y del periodo 4 al periodo 6 de la tabla periódica.
- 10 4. El procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el calentamiento se lleva a cabo en presencia del 0,001 al 20% en moles del compuesto de metal de transición de valencia cero basado en los átomos de azufre en el poli(sulfuro de arileno) cíclico.
- 15 5. El procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el calentamiento se lleva a cabo a 300 °C o menos.
- 20 6. El procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el calentamiento se lleva a cabo de 180 a 270 °C.
7. El procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el poli(sulfuro de arileno) cíclico comprende un compuesto cíclico representado por la siguiente fórmula en una cantidad no inferior al 50% en peso y que m, el número de repetición, en la fórmula es de 4 a 50.
- 25



8. El procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el poli(sulfuro de arileno) cíclico es poli(sulfuro de fenileno) cíclico.
- 30





[Figura 2]

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

10

- WO 2007034800 A [0006]
- US 5869599 A [0006]
- JP 5163349 A [0006]
- JP 5301962 A [0006]
- JP 5105757 A [0006]

Literatura diferente de patentes citadas en la descripción

15

- *Polymer*, 1996, vol. 37 (14), 3111-3116 [0007]
- *Macromolecules*, 1997, vol. 30, 4502-4503 [0007]