

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 313**

51 Int. Cl.:

**C08G 75/16** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2011 E 11737324 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016 EP 2532699**

54 Título: **Procedimiento para preparar polisulfuro de arileno que tiene un contenido reducido de yodo**

30 Prioridad:

**01.02.2010 KR 20100009115**

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

**09.08.2016**

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS, CO., LTD. (100.0%)  
600 Jeongja 1(il)-dong Jangan-gu  
Suwon-si, Gyeonggi-do 440-300, KR**

72 Inventor/es:

**SHIN, YONG-JUN;  
CHA, IL-HOON;  
LIM, JAE-BONG y  
KIM, SUNG-GI**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

**ES 2 579 313 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 preparar polisulfuro de arileno que tiene un contenido reducido de yodo

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

**[0001]** La presente descripción se refiere a un procedimiento para preparar polisulfuro de arileno, más en concreto a un procedimiento para preparar polisulfuro de arileno que tiene un contenido reducido de yodo a la vez que presenta propiedades mejoradas.

10

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

**[0002]** En la actualidad, el polisulfuro de arileno es un plástico de diseño representativo, y existe una alta demanda del mismo para entornos corrosivos y de alta temperatura Y productos electrónicos debido a su alta resistencia térmica, resistencia química, resistencia a la llama y aislamiento eléctrico. Los usos principales incluyen accesorios informáticos, accesorios de automóvil, recubrimiento de la parte en contacto con materiales químicos corrosivos y fibra industrial resistente a los productos químicos, y similares.

15

**[0003]** En la actualidad, el polisulfuro de fenileno (PPS) es el único polisulfuro de arileno disponible comercialmente. Según el proceso actual de producción comercial de PPS, se usan p-diclorobenceno (pDCB) y sulfuro de sodio como materias primas y se hacen reaccionar en un disolvente orgánico polar tal como N-metilpirrolidona, y similares. Este procedimiento se conoce como proceso de Macallum, y el proceso básico se desvela en las patentes de EE.UU. nº 2.513.188 y 2.583.941, en el que existen algunos disolventes polares utilizables, aunque en la actualidad la N-metilpirrolidona es la utilizada más comúnmente. Este proceso usa compuestos aromáticos de dicloro como materia prima, y se genera cloruro de sodio (NaCl) como subproducto.

20

25

**[0004]** El PPS obtenido en el proceso de Macallum tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000~ 40.000, y la viscosidad en estado fundido es de 3.000 poise o menos, que no es tan alta. En general, para obtener mayor viscosidad en estado fundido, el PPS se somete a un procedimiento de curado en el que se pone en contacto con oxígeno a la vez que se calienta por debajo del punto de fusión (Tf), y con lo cual puede incrementarse la viscosidad en estado fundido hasta el nivel requerido mediante oxidación, reticulación, extensión de cadenas de polímeros, y similares.

30

**[0005]** Sin embargo, el PPS producido por el procedimiento existente tiene inconvenientes fundamentales que se indican a continuación.

35

**[0006]** En primer lugar, el sulfuro de sodio y similares se usa para suministrar el azufre requerido en la reacción polimérica, y así, en el polímero existe como subproductos una gran cantidad de sales metálicas tales como cloruro de sodio, y similares. Por este motivo, incluso después de lavar el polímero obtenido en el proceso, las sales metálicas permanecen en el nivel de varios miles de ppm, aumentando así la conductividad eléctrica del polímero, lo que induce la corrosión de los dispositivos de procesamiento, y agravando los problemas en el proceso de centrifugado cuando se preparan las fibras. Además, si se usa sulfuro de sodio como materia prima, la cantidad de producción de subproducto de cloruro de sodio alcanza el 52% en peso del peso de la materia prima, que se convierte en desecho debido a que la recuperación es inviable económicamente.

40

45

**[0007]** En segundo lugar, las propiedades del polímero cambian de forma no deseable en el procedimiento de curado. El color se vuelve oscuro mediante reticulación y oxidación con oxígeno, y la fragilidad se incrementa.

**[0008]** Finalmente, de forma similar a los polímeros obtenidos por polimerización de solución, el PPS final se convierte en polvos muy finos, que reducen relativamente la densidad aparente, lo que lo hace desfavorable para el transporte y provoca un gran número de inconvenientes en el proceso de fabricación.

50

**[0009]** Además del proceso de Macallum, se sugieren nuevos procesos en las patentes de EE.UU. nº 4.746.758, 4.786.713 y patentes relacionadas. En estas patentes, se usan compuestos de diyoduro y azufre sólido en lugar de compuestos de bicloruro y sulfuro metálico en el proceso existente, y se desvela que el polisulfuro de arileno puede obtenerse por calentamiento directo sin usar un disolvente polar. Este procedimiento consiste en dos etapas de yodación y polimerización, en el que en el proceso de yodación, se hacen reaccionar compuestos de arilo y yodo para obtener un compuesto de diyoduro, que se hace reaccionar con azufre sólido para preparar polisulfuro

55

de arileno que tiene alto peso molecular en el procedimiento de polimerización. Durante la reacción, los yodos se generan en forma de vapor, que puede recuperarse para reaccionar de nuevo con compuestos de arilo, y así, el yodo es sustancialmente un catalizador.

5 **[0010]** Sin embargo, los dos problemas siguientes están indicados principalmente para su resolución en este proceso. En primer lugar, como el yodo es corrosivo si permanece en un estado molecular, puede provocar problemas en dispositivos de procesamiento si está incluido en el polisulfuro final del producto de arileno. En segundo lugar, dado que el azufre sólido se usa en el procedimiento de polimerización, en el polisulfuro de arileno final está incluido un enlace de disulfuro, que deteriora las propiedades térmicas incluido el punto de fusión.

10

**[0011]** En consecuencia, existe una demanda de desarrollo de un procedimiento que no genere sales metálicas innecesarias en el proceso, lo que puede reducir de forma acusada el contenido de yodo que provoca la corrosividad en los dispositivos, y puede preparar de manera eficaz polisulfuro de arileno que tiene resistencia mecánica.

15

#### RESUMEN DE LA INVENCION

**[0012]** La presente invención proporciona un procedimiento para preparar polisulfuro de arileno que tiene bajo contenido de yodo y excelente estabilidad térmica.

20

**[0013]** La presente invención también proporciona polisulfuro de arileno que tiene bajo contenido de yodo y excelente estabilidad térmica.

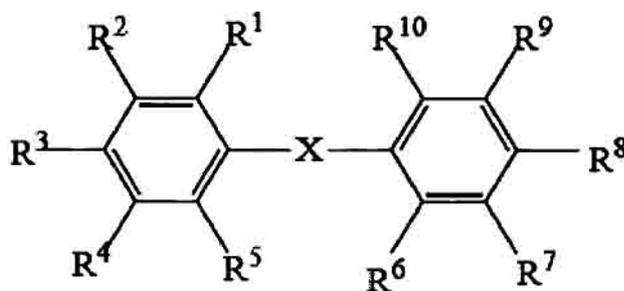
**[0014]** La presente invención también proporciona un producto moldeado que incluye el polisulfuro de arileno.

25

**[0015]** La presente invención proporciona un procedimiento para preparar polisulfuro de arileno que incluye la reacción por polimerización de reactivos que comprenden compuestos aromáticos de diyoduro, azufre y un terminador de polimerización de la siguiente Fórmula química 1:

30

Fórmula química 1



en la Fórmula química 1, X es un enlace químico, O, S, N, carbonilo o metileno, y R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup> son independientemente hidrógeno, UN hidroxilo, un alquilo C<sub>1-5</sub> o un grupo fenilo.

35

**[0016]** La presente invención también proporciona polisulfuro de arileno preparado por el procedimiento anterior, que tiene contenido de yodo de 20.000 ppm o menos, y un producto moldeado que incluye el mismo.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

40

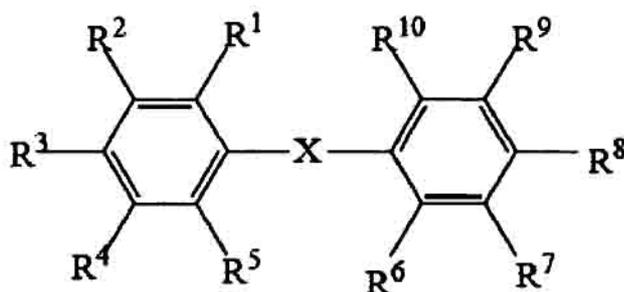
**[0017]** A continuación se explicará un procedimiento para preparar polisulfuro de arileno según una realización de la invención y polisulfuro de arileno preparado con la misma, y similares.

45 **[0018]** Los autores de la invención se centraron EN resolver los problemas de los procedimientos existentes de preparación de polisulfuro de arileno por procedimientos químicos. El motivo para eliminar el yodo en el polímero final es la importancia económica así como la corrosión. Se sabe que en el procedimiento de uso de compuestos aromáticos de diyoduro se incluyen moléculas de yodo aisladas en el polímero de polisulfuro de arileno preparado, o se unen al grupo arilo en el polímero.

**[0019]** Específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar polisulfuro de arileno que puede reducir el contenido de yodo residual en el polímero final durante el procedimiento de polimerización de polisulfuro de arileno y mantener simultáneamente propiedades de polisulfuro de arileno en un nivel igual o mejorado.

**[0020]** Según una realización de la invención, un procedimiento para preparar polisulfuro de arileno incluye la reacción por polimerización de reactivos que comprenden compuestos aromáticos de diyoduro, azufre y un terminador de polimerización de la siguiente Fórmula química 1:

Fórmula química 1



en la Fórmula química 1, X es un enlace químico, O, S, N, carbonilo o metileno, y R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup> son independientemente hidrógeno, un hidroxilo, un alquilo C<sub>1-5</sub> o un grupo fenilo.

**[0021]** Preferentemente, en la Fórmula química 1, X es un enlace químico, u O, S. Entre tanto, si R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup> son un grupo alquilo, no está limitado en la medida en que es un grupo alquilo C<sub>1-5</sub>, aunque preferentemente puede ser un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo o t-butilo.

**[0022]** Se confirma que si la reacción de polimerización de polisulfuro de arileno progresa usando el terminador de polimerización de la Fórmula química 1, el contenido de yodo en el polímero polimerizado puede reducirse y la estabilidad térmica del polímero preparado puede ser excelente, en comparación con el caso en que la reacción de polimerización progresa sin usar un terminador de polimerización, o usando un terminador de polimerización conocido anteriormente que tiene un grupo de terminación de polimerización tal como yodo, y similares. También se confirma que la viscosidad en estado fundido del polisulfuro de arileno producido finalmente puede controlarse fácilmente mediante el control de la cantidad añadida del terminador de polimerización de la Fórmula química 1.

**[0023]** Entre tanto, el terminador de polimerización no está limitado específicamente en la medida en que se define mediante la Fórmula química 1, pero puede seleccionarse preferentemente entre el grupo que consiste en sulfuro de difenilo, éter difenílico, bifenilo, benzofenona, y una combinación de los mismos. Más preferentemente, puede ser sulfuro de difenilo, éter difenílico o bifenilo, en el que un grupo funcional entre grupos fenilo puede funcionar como un donador de electrones para mostrar una acción más excelente.

**[0024]** Entre tanto, el terminador de polimerización puede incluirse en el contenido de 0,3 a 2,8 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de los compuestos de diyoduro. Si es inferior a 0,3 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de los compuestos de diyoduro, los efectos de mejorar la estabilidad térmica y de reducir el contenido de yodo según el uso del terminador de polimerización pueden ser insignificantes, y si es mayor que 2,8 partes en peso, aunque el contenido de yodo puede reducirse a un nivel no detectable, el polisulfuro de arileno que tiene una viscosidad demasiado baja en estado fundido puede polimerizarse.

**[0025]** Entre tanto, los compuestos aromáticos de diyoduro que pueden usarse para la reacción de polimerización de polisulfuro de arileno pueden incluir diyodobenceno (DIB), diyodoftaleno, diyodobifenilo, diyodobisfenol, diyodobenzofenona, y una combinación de los mismos, pero no se limitan a ellos, y también pueden usarse compuestos que pertenecen a compuestos aromáticos de diyoduro en los que un grupo alquilo o un grupo sulfona, y similares se une adicionalmente como un grupo sustituyente, o heteroátomo tal como oxígeno o nitrógeno, y similares contenidos en el compuesto arilo. Los compuestos aromáticos de diyoduro pueden estar en forma de

diversos isómeros según la posición de unión de átomos de yodo, y compuestos tales como pDIB, 2,6-diyodoftaleno o p,p'-diyodobifenilo, en el que pueden ser más preferibles los yodos que están unidos de forma simétrica en los dos extremos a la máxima distancia.

5 **[0026]** Por su parte, los compuestos aromáticos de diyoduro pueden introducirse en el contenido de 0,9 moles o más, basándose en 1 mol del azufre sólido. Además, el azufre puede incluirse preferentemente en el contenido del 15 al 30% en peso, basándose en el peso del polisulfuro de arileno preparado por la reacción de compuestos aromáticos de diyoduro y azufre. Si se añade azufre en el intervalo anterior, la resistencia al calor y la resistencia química pueden incrementarse, y simultáneamente, puede sintetizarse polisulfuro de arileno que tiene  
10 excelentes propiedades tales como resistencia física, y similares.

**[0027]** Entre tanto, la reacción de polimerización puede progresar usando reactivos que incluyen compuestos aromáticos de diyoduro, azufre y un terminador de polimerización de la Fórmula química 1 en condiciones que pueden iniciar una reacción de polimerización. Sin embargo, preferentemente, la reacción de polimerización puede  
15 progresar en condiciones de aumento de temperatura y reducción de la presión, y en este caso, la reacción de polimerización puede progresar durante 1 a 30 horas a la vez que aumenta la temperatura y se reduce la presión en las condiciones de reacción iniciales de temperatura de 180 a 250°C y presión de 50 a 450 torr a la temperatura final de 270 a 350°C y la presión final de 0,001 a 20 torr.

20 **[0028]** Si la reacción de polimerización progresa en condiciones de aumento de temperatura y reducción de la presión, la eficacia de reducción de yodo puede ser elevada, y puede obtenerse un polímero que tiene excelente estabilidad térmica y excelentes propiedades mecánicas.

**[0029]** Entre tanto, el procedimiento para preparar polisulfuro de arileno según la realización explicada  
25 anteriormente puede incluir además una etapa de mezcla en estado fundido de compuestos aromáticos de diyoduro, azufre y el terminador de polimerización de la Fórmula química 1 antes de la etapa de reacción de polimerización. La reacción de polimerización explicada anteriormente progresa como una polimerización en estado fundido que progresa en ausencia de un disolvente orgánico, y para el progreso de la polimerización en estado fundido, los reactivos que incluyen compuestos aromáticos de diyoduro pueden fundirse previamente mezclados, y a  
30 continuación, la reacción de polimerización puede progresar.

**[0030]** La mezcla en estado fundido de condiciones no está limitada en la medida en que puede mezclar mediante fusión todos los reactivos, aunque preferentemente, la mezcla en estado fundido puede progresar a una  
35 temperatura de 150 a 250°C.

**[0031]** Al realizar la mezcla en estado fundido antes de la polimerización, la polimerización en estado fundido puede conseguirse más fácilmente.

**[0032]** Entre tanto, la reacción de polimerización puede progresar en presencia de un catalizador a base de  
40 nitrobenzoceno. Además, si la etapa de mezcla en estado fundido se lleva a cabo antes de la reacción de polimerización, el catalizador puede añadirse a la etapa de mezcla en estado fundido. Se confirma que si el polisulfuro de arileno se polimeriza en presencia de un catalizador a base de nitrobenzoceno, puede prepararse polisulfuro de arileno que tiene un punto de fusión más elevado en comparación con la polimerización en ausencia de catalizador. Si el punto de fusión de polisulfuro de arileno es bajo, existe un problema en la resistencia al calor del  
45 producto, y así, para preparar polisulfuro de arileno que requiere resistencia al calor, la reacción de polimerización puede progresar en presencia de un catalizador a base de nitrobenzoceno. El catalizador a base de nitrobenzoceno puede incluir 1,3-diyodo-4-nitrobenzoceno o 1-yodo-4-nitrobenzoceno, y similares, pero no se limita a los mismos.

**[0033]** Además, el polisulfuro de arileno preparado finalmente tiene un contenido de yodo de 20.000 ppm o  
50 menos, preferentemente 10.000 ppm o menos, y simultáneamente, tiene propiedades iguales o mejoradas que incluyen viscosidad en estado fundido, punto de fusión, y similares, en comparación con las producidas por los procedimientos existentes. Al reducir el contenido de yodo en el polisulfuro de arileno producido a 20.000 ppm o menos, el riesgo de corrosión en el equipo del procedimiento, y similares puede reducirse en comparación con el procedimiento existente. Además, el punto de fusión (Tf) puede ser de 265 a 320°C, preferentemente de 268 a  
55 290°C, más preferentemente de 270 a 285°C. Al asegurar el punto de fusión (Tf) en el intervalo elevado, el polisulfuro de arileno puede manifestar rendimientos excelentes que incluyen alta resistencia y resistencia al calor mejorada, y similares, cuando se aplica como un plástico de diseño.

**[0034]** El polisulfuro de arileno puede tener una viscosidad en estado fundido de 20 a 100,000 poise,

preferentemente de 150 a 40.000 poise, más preferentemente de 200 a 20.000 poise, más preferentemente todavía de 300 a 15.000 poise. Al asegurar la viscosidad en estado fundido mejorada, el polisulfuro de arileno puede manifestar rendimientos excelentes que incluyen alta resistencia y resistencia al calor mejorada cuando se aplica como un plástico de diseño.

5

**[0035]** Entre tanto, para reducir aún más los yodos aislados en el polisulfuro de arileno polimerizado según la realización anterior, el fraguado por calor puede progresar adicionalmente de manera que el polisulfuro de arileno polimerizado se mantiene a entre 100 y 260°C. "Fraguado por calor" se refiere a una etapa de mantenimiento del polímero polimerizado en estado sólido en una condición específica de temperatura. Además, los yodos aislados en el polímero significan las moléculas de yodo aisladas incluidas directamente en el polímero, y el contenido puede medirse mediante criotrituración de una muestra de polímero, y a continuación, sonicación de la muestra con cloruro de metileno a 50°C durante 1 h, y análisis cuantitativo con espectrómetro (Varion).

10

**[0036]** Entre tanto, el fraguado por calor puede realizarse a entre 100 y 260°C Si la temperatura es inferior a 100°C, el efecto de reducción del contenido de yodo aislado según fraguado por calor puede ser insignificante, y si la temperatura es mayor o igual que 260°C, el polímero polimerizado puede ser fundido, y así, puede deteriorarse la importancia del fraguado por calor.

15

**[0037]** Más preferentemente, el fraguado por calor puede realizarse a entre 130 y 250°C, con la máxima preferencia a 150 a 230°C. Como el fraguado por calor temperatura es superior, el tiempo de fraguado por calor para reducir el contenido de yodo aislado por debajo de un cierto nivel puede abreviarse.

20

**[0038]** Así, el tiempo de fraguado por calor puede controlarse en un intervalo de 0,5 a 100 horas, considerando la temperatura del fraguado por calor. Preferentemente, el fraguado por calor puede realizarse durante 1 a 40 horas.

25

**[0039]** El fraguado por calor puede realizarse en un entorno atmosférico general, aunque puede realizarse de forma preferente a la vez que se inyecta al menos un gas seleccionado entre el grupo que consiste en nitrógeno, aire, helio, argón y vapor. Si el fraguado por calor progresa mientras se inyecta el gas, puede aumentarse la velocidad de reducción del yodo aislado para abreviar el tiempo de fraguado por calor.

30

**[0040]** Entre tanto, el fraguado por calor puede realizarse preferentemente en condiciones de vacío, y en este caso, la velocidad de reducción del yodo aislado puede aumentarse también para abreviar el tiempo de fraguado por calor.

35

**[0041]** Según otra realización de la invención, se proporciona polisulfuro de arileno preparado mediante el procedimiento explicado anteriormente, que tiene un contenido de yodo de 20.000 ppm o menos. Preferentemente, el polisulfuro de arileno puede tener un contenido de yodo de 20.000 ppm o menos.

40

**[0042]** Además, el polisulfuro de arileno puede tener un punto de fusión de 265 a 320°C. Además, el polisulfuro de arileno puede tener una viscosidad en estado fundido de 20 a 100.000 poise, preferentemente de 150 a 40.000 poise, más preferentemente de 200 a 20.000 poise, más preferentemente todavía de 300 a 15.000 poise. Al asegurar la viscosidad mejorada en estado fundido, el polisulfuro de arileno puede manifestar excelentes rendimientos que incluyen alta resistencia y resistencia al calor mejorada como plástico de diseño.

45

**[0043]** Según otra realización más de la invención, se proporciona un producto moldeado que incluye el polisulfuro de arileno. El producto moldeado puede estar en forma de una película, una lámina o una fibra.

**[0044]** El producto moldeado puede obtenerse procesando el polisulfuro de arileno por moldeo por inyección, moldeo por extrusión o moldeo por soplado, y similares. En el caso de moldeo por inyección, la temperatura de moldeo puede ser preferentemente de 30°C o más, más preferentemente de 60°C o más, más preferentemente todavía de 80°C o más en términos de cristalización, y puede ser preferentemente de 150°C o menos, más preferentemente de 140°C o menos, más preferentemente todavía de 130°C o menos en términos de modificación de la pieza de prueba. Además, el producto moldeado puede usarse como piezas eléctricas y electrónicas, elemento de construcción, piezas de automóviles, piezas de máquinas o productos de primera necesidad, y similares.

50

**[0045]** La película o lámina puede estar hecha de película o lámina no estirada, estirada uniaxialmente y estirada biaxialmente, y similares. La fibra puede estar hecha de diversas fibras que incluyen fibra no estirada, estirada, ultraestirada, y similares, que puede usarse como material textil tejido, tejido de punto, material textil no

55

tejido (adhesión, termofundido, engrapado), cuerda, red, y similares.

**[0046]** Según la presente invención, el polisulfuro de arileno que tiene una estabilidad térmica mejorada puede prepararse a la vez que se reduce al mínimo el contenido de yodo.

5

**[0047]** A continuación, la presente invención se explicará en referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, estos ejemplos son sólo ilustrativos de la invención, y el alcance de la invención no se limita a ellos.

**[Ejemplo comparativo] Polimerización de polisulfuro de arileno**

10

1. Polimerización de polisulfuro de arileno del Ejemplo comparativo 1

**[0048]** Se calentó una mezcla consistente en 327,0 g de Pdib y 26,5 g de azufre a 180°C para fundirla y mezclarla completamente, y se elevó la temperatura a 220°C y se redujo la presión a 200 torr, y a continuación, se hizo reaccionar la mezcla durante 8 horas en total mientras se modificaba la temperatura y la presión respectivamente a 320°C y 1 torr o menos por fases.

15

**[0049]** El polímero producido tenía una viscosidad en estado fundido (VF) de 35.000 poise, un punto de fusión (Tf) de 265°C y contenido de yodo de 30.000 ppm.

20

2. Polimerización de polisulfuro de arileno del Ejemplo comparativo 2

**[0050]** Se continuó con una reacción de polimerización en las mismas condiciones que en el Ejemplo comparativo 1, con la salvedad de que se añadieron 0,2 g de m-diyodonitrobenceno como catalizador cuando el pDIB y el azufre se mezclaron por fusión inicialmente.

25

**[0051]** El polímero producido tenía VF de 40.000 poise, Tf de 276°C, y contenido de yodo de 31.000 ppm.

**[Ejemplo] Polimerización de polisulfuro de arileno**

30

1. Polimerización de polisulfuro de arileno del Ejemplo 1

**[0052]** Se continuó con una reacción de polimerización en las mismas condiciones que en el Ejemplo comparativo 1, con la salvedad de que se añadió 1 g de bifenilo cuando el pDIB y el azufre se mezclaron por fusión inicialmente.

35

**[0053]** El polímero producido tenía VF de 20.000 poise, Tf de 273°C, y contenido de yodo de 5.300 ppm.

2. Polimerización de polisulfuro de arileno del Ejemplo 2

40

**[0054]** Se continuó con una reacción de polimerización en las mismas condiciones que en el Ejemplo comparativo 1, con la salvedad de que se añadieron 3 g de bifenilo cuando el pDIB y el azufre se mezclaron por fusión inicialmente.

45

**[0055]** El polímero producido tenía VF de 5.000 poise, Tf de 276°C, y contenido de yodo de 2.200 ppm.

3. Polimerización de polisulfuro de arileno del Ejemplo 3

**[0056]** Se continuó con una reacción de polimerización en las mismas condiciones que en el Ejemplo comparativo 1, con la salvedad de que se añadió 1 g de sulfuro de difenilo cuando el pDIB y el azufre se mezclaron por fusión inicialmente.

50

**[0057]** El polímero producido tenía VF de 15.000 poise, Tf de 277°C, y contenido de yodo de 4.700 ppm.

55

4. Polimerización de polisulfuro de arileno del Ejemplo 4

**[0058]** Se continuó con una reacción de polimerización en las mismas condiciones que en el Ejemplo comparativo 1, con la salvedad de que se añadieron 3 g de sulfuro de difenilo cuando el pDIB y el azufre se mezclaron por fusión inicialmente.

**[0059]** El polímero producido tenía VF de 3.000 poise, Tf de 280°C, y contenido de yodo de 1.500 ppm.

5. Polimerización de polisulfuro de arileno del Ejemplo 5

5

**[0060]** Se continuó con una reacción de polimerización en las mismas condiciones que en el Ejemplo comparativo 1, con la salvedad de que se añadieron 9 g de sulfuro de difenilo cuando el pDIB y el azufre se mezclaron por fusión inicialmente.

10 **[0061]** El polímero producido tenía VF de 40 poise, Tf de 275°C, y contenido de yodo de menos de 1 ppm.

6. Polimerización de polisulfuro de arileno del Ejemplo 6

15 **[0062]** Se continuó con una reacción de polimerización en las mismas condiciones que en el Ejemplo comparativo 1, con la salvedad de que se añadieron 3 g de sulfuro de difenilo cuando la polimerización progresó el 50%.

**[0063]** El polímero producido tenía VF de 8.000 poise, Tf de 275°C, y contenido de yodo de 12.000 ppm.

20 7. Polimerización de polisulfuro de arileno del Ejemplo 7

**[0064]** Se continuó con una reacción de polimerización en las mismas condiciones que en el Ejemplo comparativo 1, con la salvedad de que se añadieron 3 g de sulfuro de difenilo y 0,2 g de m-diyodonitrobenzoceno como catalizador cuando el pDIB y el azufre se mezclaron por fusión inicialmente.

25

**[0065]** El polímero producido tenía VF de 2.500 poise, Tf de 281°C, y contenido de yodo de 1.700 ppm.

8. Polimerización de polisulfuro de arileno de Ejemplos 8

30 **[0066]** Se continuó con una reacción de polimerización en las mismas condiciones que en el Ejemplo comparativo 1, con la salvedad de que se añadieron 3 g de éter difenílico cuando el pDIB y el azufre se mezclaron por fusión inicialmente.

35 **[0067]** El polímero producido tenía VF de 2.000 poise, Tf de 277°C, y contenido de yodo de 1.700 ppm.

9. Polimerización de polisulfuro de arileno del Ejemplo 9

40 **[0068]** Se continuó con una reacción de polimerización en las mismas condiciones que en el Ejemplo comparativo 1, con la salvedad de que se añadieron 9 g de éter difenílico cuando el pDIB y el azufre se mezclaron por fusión inicialmente.

**[0069]** El polímero producido tenía VF de 17 poise, Tf de 276°C, y contenido de yodo de menos de 1 ppm.

10. Polimerización de polisulfuro de arileno del Ejemplo 10

45

**[0070]** Se continuó con una reacción de polimerización en las mismas condiciones que en el Ejemplo comparativo 1, con la salvedad de que se añadieron 3 g de benzofenona cuando el pDIB y el azufre se mezclaron por fusión inicialmente.

50 **[0071]** El polímero producido tenía VF de 30.000 poise, Tf de 274°C, y contenido de yodo de menos de 19.000 ppm.

11. Polimerización de polisulfuro de arileno del Ejemplo 11

55 **[0072]** Se continuó con una reacción de polimerización en las mismas condiciones que en el Ejemplo comparativo 1, con la salvedad de que se añadieron 9 g de benzofenona cuando el pDIB y el azufre se mezclaron por fusión inicialmente.

**[0073]** El polímero producido tenía VF de 15.000 poise, Tf de 271°C, y contenido de yodo de menos de

11.000 ppm.

**[0074]** En la siguiente tabla 1 se describen las clases y contenidos, y el tiempo añadido de los aditivos usados en la reacción de polimerización de los Ejemplos comparativos y los Ejemplos explicados anteriormente, y en la siguiente tabla 2 se describen los valores de VF, Tf y contenido de yodo de los polisulfuros de arileno polimerizados según los procedimientos de preparación.

[Tabla 1]

	Aditivos				Tiempo añadido
	Terminador de polimerización	Cantidad introducida (g)	Catalizador	Cantidad introducida (g)	
Ejemplo comparativo 1	-	-			Fase temprana de reacción
Ejemplo comparativo 2	-	-	m-diyodonitrobenzeno	0,2	Fase temprana de reacción
Ejemplo 1	bifenilo	1	-	-	Fase temprana de reacción
Ejemplo 2	bifenilo	3	-	-	Fase temprana de reacción
Ejemplo 3	Sulfuro de difenilo	1	-	-	Fase temprana de reacción
Ejemplo 4	Sulfuro de difenilo	3	-	-	Fase temprana de reacción
Ejemplo 5	Sulfuro de difenilo	9	-	-	Fase temprana de reacción
Ejemplo 6	Sulfuro de difenilo	3	-	-	반응 50%시점
Ejemplo 7	Sulfuro de difenilo	3	m-diyodonitrobenzeno	0,2	Fase temprana de reacción
Ejemplo 8	Éter difenílico	3	-	-	Fase temprana de reacción
Ejemplo 9	Éter difenílico	9	-	-	Fase temprana de reacción
Ejemplo 10	Benzofenona	3	-	-	Fase temprana de reacción
Ejemplo 11	Benzofenona	9	-	-	Fase temprana de reacción

[Tabla 2]

	Tf(°C)	VF (poise)	Contenido de yodo (ppm)
Ejemplo comparativo 1	265	35.000	30.000
Ejemplo comparativo 2	276	40.000	31.000
Ejemplo 1	273	20.000	5.300
Ejemplo 2	276	5.000	2.200
Ejemplo 3	277	15.000	4.700
Ejemplo 4	280	3.000	1.500
Ejemplo 5	275	40	<1
Ejemplo 6	275	8.000	12.000
Ejemplo 7	281	2500	1.700
Ejemplo 8	277	2.000	1.700
Ejemplo 9	276	17	<1
Ejemplo 10	274	30.000	19.000
Ejemplo 11	271	15.000	11.000

10

**[Ejemplo experimental] Medida de propiedades de los polisulfuros de arileno de los Ejemplos comparativos**

**y los Ejemplos**

1. Análisis de la viscosidad en estado fundido

5 **[0075]** Para el análisis de las propiedades de los polímeros sintetizados según los Ejemplos comparativos y los Ejemplos, se midió la viscosidad en estado fundido (VF) a 300°C con un viscosímetro de disco rotatorio.

2. Medida del punto de fusión (Tf)

10 **[0076]** Se midió el punto de fusión usando un calorímetro de barrido diferencial (CBD).

3. Análisis del contenido de yodo

15 **[0077]** Se pulverizaron las muestras de polímero polimerizadas según los Ejemplos y los Ejemplos comparativos, se quemó una cantidad fija de las mismas y se ionizaron en un absorbente tal como agua pura, y similares, y a continuación, se analizó el contenido de yodo usando un cromatógrafo de iones por combustión para medir la concentración de iones yodo.

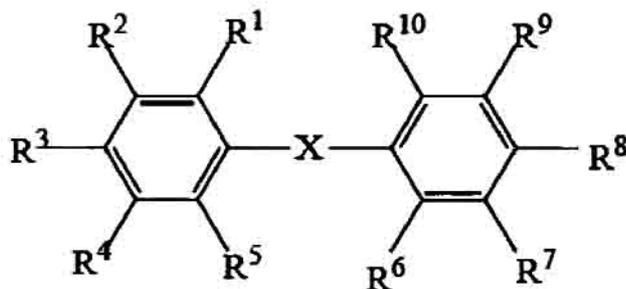
20 **[0078]** Tal como se muestra en la tabla 2, si la polimerización se realiza usando un terminador de polimerización específico según las condiciones de los Ejemplos, el contenido de yodo en polisulfuro de arileno puede reducirse a 20.000 ppm o menos, y simultáneamente, puede mostrarse un valor igual o superior a Tf, que se refiere a estabilidad térmica, comparado con el caso en que no se usa un terminador de polimerización.

25 **[0079]** Por tanto, según el procedimiento de preparación de polisulfuro de arileno de los Ejemplos, es posible reducir el contenido de yodo sin influir en las propiedades del polímero, y así, el procedimiento puede usarse ampliamente en el campo industrial de preparación de polisulfuro de arileno.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar polisulfuro de arileno que comprende la reacción por polimerización de reactivos que comprenden compuestos aromáticos de diyoduro, azufre y un terminador de polimerización de la
- 5 Fórmula química 1 siguiente:

Fórmula química 1



- 10 en la Fórmula química 1, X es un enlace químico, O, S, N, carbonilo o metileno, y R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup> son independientemente hidrógeno, un hidroxilo, un grupo alquilo C<sub>1-5</sub> o un grupo fenilo.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el terminador de polimerización se selecciona entre el grupo que consiste en sulfuro de difenilo, éter difenílico, bifenilo, benzofenona, y una combinación de los
- 15 mismos.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el terminador de polimerización está incluido en el contenido de 0,3 a 2,8 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del compuesto de diyoduro.
- 20 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto de diyoduro se selecciona entre el grupo que consiste en diyodobenceno, diyodoftaleno, diyodobifenilo, diyodobisfenol, diyodobenzofenona, y una combinación de los mismos.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción de polimerización se realiza durante 1
- 25 a 30 horas mientras se aumenta la temperatura y se reduce la presión en las condiciones de reacción iniciales de temperatura de 180 a 250°C y presión de 50 a 450 torr hasta la temperatura final de 270 a 350°C y la presión final de 0,001 a 20 torr.
6. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además la mezcla en estado fundido de
- 30 los reactivos antes de la reacción de polimerización.
7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción de polimerización progresa en presencia de un catalizador a base de nitrobeneno.
- 35 8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polisulfuro de arileno tiene un contenido de yodo de 20.000 ppm o menos.
9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polisulfuro de arileno tiene un contenido de yodo de 10.000 ppm o menos.
- 40 10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polisulfuro de arileno tiene un punto de fusión de 265 a 320°C.
11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polisulfuro de arileno tiene una viscosidad en
- 45 estado fundido de 20 a 100.000 poise.
12. Polisulfuro de arileno preparado por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que tiene un contenido de yodo de 20.000 ppm o menos.

13. El polisulfuro de arileno según la reivindicación 12, en el que el polisulfuro de arileno tiene un contenido de yodo de 10.000 ppm o menos.
- 5 14. El polisulfuro de arileno según la reivindicación 12, en el que el polisulfuro de arileno tiene un punto de fusión de 265 a 320°C.
15. El polisulfuro de arileno según la reivindicación 12, en el que el polisulfuro de arileno tiene una viscosidad en estado fundido de 20 a 40.000 poise.
- 10 16. Un producto moldeado que comprende el polisulfuro de arileno según la reivindicación 12.
17. El producto moldeado según la reivindicación 16, en el que el producto moldeado está en forma de una película, una lámina o una fibra.