

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 362**

51 Int. Cl.:

C08G 75/04 (2006.01)

C08G 75/14 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

C08G 75/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2009 PCT/KR2009/007669**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.07.2010 WO10074482**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2009 E 09835248 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2380921**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de sulfuro de poliarileno**

30 Prioridad:

23.12.2008 KR 20080132486

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

14.02.2017

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS, CO., LTD. (100.0%)
600 Jeongja 1-dong Jangan-ku
Suwon-si, Kyungki-do 440-301, KR**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 601 362 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 la preparación de sulfuro de poliarileno.

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

(A) Campo de la invención

10 [0001] La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de sulfuro de poliarileno (denominado, en lo sucesivo, "PAS") y, más particularmente, a un procedimiento para la preparación de PAS que implica la adición de un inhibidor de polimerización a los reactivos para reducir el contenido de yodo del PAS y para mejorar la estabilidad térmica.

(B) Descripción de la técnica relacionada

15 [0002] Como un plástico de ingeniería típico, el PAS ha tenido recientemente una demanda considerable como material para entornos corrosivos y de alta temperatura y para productos electrónicos debido a su excelencia en la resistencia térmica, resistencia química, resistencia al fuego y propiedades de aislamiento eléctrico. El PAS se utiliza principalmente para piezas de ordenadores, componentes de automoción, recubrimientos de protección contra
20 productos químicos corrosivos, tejidos resistentes a productos químicos industriales, etcétera.

[0003] El único PAS que se encuentra disponible comercialmente es el sulfuro de polifenileno (en adelante, referido como "PPS"). El proceso de síntesis industrial actual para PPS implica una reacción de p-diclorobenceno (en lo sucesivo, denominado "pDCB") y sulfuro de sodio en un disolvente orgánico polar tal como N-metil pirrolidona.
25 Este proceso se conoce como "proceso de Macallum", que se describe en las patentes de EE.UU. n.º 2.513.188 y 2.583.941. Entre los diversos disolventes polares sugeridos en la técnica anterior, el más utilizado fue N-metil pirrolidona. El proceso utiliza compuestos aromáticos dicloro como reactivo y produce cloruro de sodio como subproducto.

30 [0004] El PPS producido en el proceso de Macallum tiene un peso molecular de entre 10.000 y 40.000 y una baja viscosidad de fusión de menos de 3.000 poises. Para una mayor viscosidad de fusión, el PPS se somete generalmente al proceso de curado, incluyendo la aplicación de calor por debajo de la T_m temperatura de fusión y exposición al oxígeno. Durante el proceso de curado, la viscosidad de fusión del PPS se puede elevar al nivel requerido para los usos generales del PPS a través de reacciones tales como la oxidación, la reticulación o la
35 extensión de la cadena de polímero.

[0005] El PPS obtenido en el procedimiento Macallum convencional, sin embargo, tiene algunas desventajas fundamentales, enumeradas a continuación.

40 [0006] En primer lugar, el uso de sulfuro de sodio como fuente de suministro del azufre necesario para la reacción de polimerización genera una gran cantidad de sal metálica, tal como cloruro de sodio, como subproducto en el producto polimérico. La sal de metal residual se encuentra en el producto polimérico en varios miles de ppm, incluso después de que el producto polimérico se elimine por lavado, aumentando la conductividad eléctrica del polímero y causando la corrosión de la maquinaria y problemas de procesamiento durante el hilado del polímero en
45 fibras. Desde el punto de vista del fabricante, el uso de sulfuro de sodio como ingrediente produce un 52% de cloruro de sodio como subproducto con respecto al peso del material añadido, y el subproducto, cloruro de sodio, no es económico, sino que resulta un desperdicio aun cuando se recicla.

50 [0007] En segundo lugar, las propiedades del producto polimérico se ven afectados negativamente durante el proceso de curado. Por ejemplo, reacciones de oxidación y de reticulación impulsadas por oxígeno oscurecen el producto polimérico, proporcionándole mayor fragilidad en cuanto a sus propiedades mecánicas.

[0008] En tercer lugar, como todos los productos poliméricos de polimerización en solución, el producto final PPS se prepara en forma de polvo muy fino que reduce relativamente la densidad aparente, causando
55 inconvenientes en el transporte y algunos problemas durante el procesamiento del PPS para producir los productos deseados.

[0009] Además del proceso Macallum, se han propuesto algunos otros procesos en las patentes U.S. n.º 4,746,758 y n.º 4,786,713 y otras patentes relacionadas. Estas patentes sugieren que el PAS se puede preparar

calentando directamente compuestos de diyodo y azufre sólido en lugar de los compuestos de dicloro y sulfuro de metal utilizados en el proceso existente, sin utilizar ningún disolvente polar. Este procedimiento consta de dos pasos, la yodación y la polimerización: la etapa de yodación implica una reacción de compuestos de arilo y yodo para formar un compuesto diyodo, y la etapa de polimerización incluye una reacción del compuesto diyodo y el azufre sólido para producir PAS que tiene un alto peso molecular. Durante la reacción, se produce yodo en forma de vapor, que se recoge y reutiliza para reaccionar con los compuestos de arilo de nuevo. Por lo tanto, el yodo actúa sustancialmente como catalizador en la reacción.

[0010] Este procedimiento puede resolver los problemas de los procesos convencionales. En primer lugar, el yodo producido como subproducto no aumenta la conductividad eléctrica del PAS producido como suelen hacer las sales de metal, y se puede recoger fácilmente a partir de los reactivos para hacer que su contenido en el producto final sea menor que el contenido de sales de metal en los procesos convencionales. El yodo recogido es reutilizable en la etapa de yodación, reduciéndose la cantidad de residuos casi a cero. En segundo lugar, la etapa de polimerización sin utilizar disolventes produce PAS en forma de gránulos como el producto de poliéster convencional, evitando los problemas del producto en forma de polvo de acuerdo con la técnica anterior. Por último, este procedimiento aumenta el peso molecular del producto final de PAS mucho más que los procesos convencionales y por lo tanto hace innecesario el proceso de curado que genera propiedades inferiores en el producto.

[0011] Este proceso, sin embargo, tiene dos desventajas principales. En primer lugar, el yodo residual en estado molecular es lo suficientemente corrosivo como para afectar negativamente a la maquinaria de procesamiento cuando este se encuentra en el producto final de PAS, incluso en una cantidad muy reducida. En segundo lugar, el uso de azufre sólido en la etapa de polimerización hace que la introducción de enlaces disulfuro en el producto final de PAS deteriore las propiedades térmicas del producto, incluida la temperatura de fusión. En consecuencia, son necesarios estudios que desarrollen un procedimiento para preparar eficazmente un PAS que no solo reduzca considerablemente el contenido de yodo que causa la corrosión de la maquinaria, sino que también proporcione excelentes propiedades tales como resistencia térmica, resistencia química y resistencia mecánica.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0012] En consecuencia, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de PAS con un bajo contenido de yodo y una buena estabilidad térmica.

[0013] Otro objeto de la presente invención es proporcionar una resina de PAS que tenga un bajo contenido en yodo y una buena estabilidad térmica.

[0014] Otro objeto más de la presente invención es proporcionar productos moldeados, películas, hojas o productos constituidos por resina de PAS.

[0015] Para lograr los objetos anteriores, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar PAS, en el que el PAS se prepara mediante una reacción de polimerización de los reactivos que incluye un compuesto aromático de diyodo y azufre, incluyendo el procedimiento además la adición de entre un 0,01% y un 10,0% en peso de disulfuro de difenilo con respecto al peso del PAS a los reactivos para formar un PAS que tenga una temperatura de fusión de 265 a 320 °C.

[0016] La presente invención también proporciona un PAS que se prepara mediante el procedimiento anterior y que tenga una temperatura de fusión de 265 a 320 °C, y un producto moldeado utilizando el PAS.

DESCRIPCION DETALLADA DE LAS FORMAS DE REALIZACION

[0017] De aquí en adelante, se dará una descripción de la presente invención con más detalle.

[0018] Los inventores de la presente invención se dieron cuenta de los problemas relacionados con el uso de los inhibidores de polimerización convencionales y se centraron en las soluciones basadas en procedimientos químicos. La razón para eliminar el yodo del producto polimérico final es económica y también tiene que ver con la corrosividad del yodo. La forma en que el yodo se interpone en el producto de polímero durante el nuevo proceso descrito anteriormente da lugar a dos casos: uno en el que hay moléculas de yodo directamente incluidas en el polímero; y otro en el que hay átomos de yodo unidos al grupo arilo del polímero. La presente invención se centra en la solución de este último caso de problema, ya que la solución del primer caso depende principalmente del equipo o

las condiciones de la reacción de polimerización.

[0019] La presente invención es para presentar un nuevo procedimiento para preparar PAS que incluye mantener a un nivel constante o reducir el contenido de yodo residual en el producto polimérico final y en añadir disulfuro de difenilo (en adelante, referido como "PDS") como un inhibidor de la polimerización en un proceso de polimerización para PAS de una manera diferente al proceso industrial anterior. La presente invención es también especificar un procedimiento para mejorar el problema con el proceso convencional de que el producto PAS de forma no deseable tiene una temperatura de fusión T_m baja y, en consecuencia, un deterioro de la estabilidad térmica de acuerdo con la temperatura aplicada.

10

[0020] Para descubrir una forma de mejorar la técnica anterior, los inventores de la presente invención han realizado amplios estudios para revelar que el PDS es muy barato, pero eficaz en la eliminación del yodo contenido en el polímero PAS en una medida equivalente o superior y que el polímero PAS así obtenido tiene una temperatura de fusión T_m alta con estabilidad térmica mejorada. La presente invención se ha completado en base a estos estudios. Por consiguiente, el objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar PAS que no sólo reduce el coste de producción y el contenido de yodo del polímero PAS sino que también mejora las propiedades del PAS como la estabilidad térmica.

[0021] En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar PAS, en el que el PAS se prepara mediante una reacción de polimerización de los reactivos que incluye un compuesto aromático de diyodo y azufre, el procedimiento incluye además la adición de entre un 0,01% y un 10,0% en peso de disulfuro de difenilo con respecto al peso del PAS a los reactivos para formar un PAS que tenga una temperatura de fusión de 265 a 320 °C.

[0022] El producto PAS final de la presente invención tiene una temperatura de fusión T_m de 265 a 320 °C, preferiblemente de 268 a 290 °C, más preferiblemente de 270 a 285 °C. Al asegurar la temperatura de fusión T_m en un rango tan alto, el PAS de la presente invención aplicado como plástico de ingeniería puede presentar buenos rendimientos, tales como alta resistencia y resistencia térmica mejorada. Por otro lado, el PAS sintetizado mediante el procedimiento de preparación de acuerdo con la realización anteriormente descrita de la presente invención muestra características de alta resistencia, es decir, una resistencia a la tracción de 600 a 800 kgf/cm² como se mide de acuerdo con ASTM D638.

[0023] El PAS tiene un contenido de yodo de 10 a 10.000 ppm, preferiblemente de 100 a 4.500 ppm, más preferiblemente de 150 a 3.000 ppm, más preferiblemente de 200 a 1.500 ppm. La presente invención puede reducir el contenido de yodo a un nivel considerablemente más bajo en relación con la técnica anterior mediante la adición de DPS como un inhibidor de la polimerización, lo que minimiza el riesgo de corrosión en la maquinaria de procesamiento.

[0024] El PAS tiene una viscosidad de fusión de 100 a 100.000 poises, preferiblemente de 150 a 5.000 poises, más preferiblemente de 200 a 20.000 poises, más preferiblemente 300 a 15.000 poises. Al asegurar esta viscosidad de fusión mejorada, el PAS de la presente invención aplicado como plástico de ingeniería puede presentar buenos rendimientos, tales como alta resistencia y resistencia térmica mejorada.

[0025] La reacción de polimerización puede llevarse a cabo después de una mezcla por fusión de los reactivos. De acuerdo con la realización preferida de la presente invención, los reactivos que incluyen el compuesto aromático de diyodo y azufre se mezclan pro fusión a entre 150 y 250 °C y después se someten a una reacción de polimerización.

[0026] La reacción de polimerización se produce en unas condiciones de temperatura y presión que inician la polimerización pero no están limitadas específicamente. Las condiciones de temperatura y presión se controlan para permitir la reacción de polimerización durante entre 1 y 30 horas bajo las condiciones de reacción iniciales, a una temperatura de entre 180 y 250 °C y una presión de 50 a 450 torr y, a continuación, se lleva a cabo bajo condiciones de reacción finales, una temperatura elevada de entre 270 y 350 °C y a una presión reducida de 0,001 a 20 torr. En caso de realizar la polimerización en condiciones de presión y temperatura que varían de las condiciones de reacción iniciales a las condiciones de reacción finales de temperatura elevada y presión reducida, la velocidad de reacción de polimerización aumenta y el producto polimérico, PAS, pasa a tener cualidades mejorada en cuanto a su estabilidad térmica y sus propiedades mecánicas.

[0027] El compuesto aromático de diyodo tal como se utiliza en la presente invención incluye, pero no se

limita a, al menos uno seleccionado entre el diyodobenceno (DIB), diyodonaftaleno, diyodobifenilo, diyodobisfenol o diyodobenzofenona; teniendo cualquiera de estos compuestos aromáticos de diyodo un sustituyente de alquilo o sulfona; o un compuesto de arilo que contenga un átomo de oxígeno o nitrógeno. El compuesto diyodo forma claramente diferentes clases de isómeros de acuerdo con la posición de los sustituyentes de yodo. El isómero más preferible del compuesto diyodo es un compuesto que tiene sustituyentes de yodo simétricamente colocados en ambos extremos de la molécula y separados unos de otros a la mayor distancia, tales como pDIB, 2,6-diyodonaftaleno, o p, p'-diyodobifenilo.

[0028] El azufre como se utiliza aquí no tiene ninguna limitación en su forma. Normalmente, hay azufre como ciclo-octaazufre (S8) en forma de un anillo que consta de ocho átomos de azufre. Sin embargo, el azufre puede ser cualquier tipo de azufre sólido disponible en el mercado.

[0029] El paso de polimerización del PAS en este proceso de acuerdo con una realización de la presente invención incluye: la fusión y mezcla de un compuesto arilo de diyodo y azufre como reactivos, junto con una cantidad relativamente pequeña de un aditivo; añadiendo, si fuera necesario, un catalizador tal como un compuesto nitro, PDS y un estabilizador a la mezcla; y llevando a cabo una reacción de polimerización en condiciones de alta temperatura en el intervalo de entre 180 y 250 °C, preferiblemente 240 °C o superior.

[0030] Más preferiblemente, como se describe anteriormente, la reacción de polimerización puede llevarse a cabo entre 1 y 30 horas bajo las condiciones de reacción iniciales, a una temperatura de entre 180 y 250 °C y a una presión de 50 a 450 torr y, a continuación, se lleva a cabo bajo condiciones de reacción finales, a una temperatura elevada de entre 270 y 350 °C y a una presión reducida de 0,001 a 20 torr.

[0031] En particular, el procedimiento de preparación de la presente invención implica llevar a cabo la reacción de polimerización de un compuesto aromático de diyodo y azufre en presencia de un catalizador a base de nitrobenceno.

[0032] Los inventores de la presente invención han descubierto que el uso de un catalizador a base de nitrobenceno en la polimerización de un compuesto aromático de diyodo y azufre termina con un producto PAS que tiene una temperatura de fusión elevada con alta estabilidad térmica. De hecho, la presencia de un catalizador supone poca diferencia en el progreso de una reacción de polimerización. Pero, la polimerización de PPS sin un catalizador da como resultado la producción de un polímero de PPS que tiene una temperatura de fusión considerablemente baja, por lo tanto con un problema en lo que respecta a la resistencia térmica del producto como se demuestra en el siguiente ejemplo comparativo 1. Por lo tanto, la selección de un catalizador apropiado de la reacción es de gran importancia. El catalizador tal como se utiliza en el presente documento pueden incluir, pero no se limita a, 1,3-diyodo-4-nitrobenceno o 1-yodo-4-nitrobenceno.

[0033] El procedimiento de preparación del PAS de la presente invención se caracteriza por el uso de PDS (disulfuro de difenilo) como inhibidor de la polimerización.

[0034] En la presente invención, el inhibidor de la polimerización se utiliza para eliminar la molécula de PAS de las moléculas de yodo, que es lo que queda al final de la molécula de PAS. Cualquier molécula de yodo residual al final de la molécula de PAS, incluso después de un mayor esfuerzo de eliminación de las moléculas de yodo a partir del polímero es propensa a reaccionar con una pequeña cantidad de una molécula de azufre presente en el polímero. Esta pequeña cantidad de yodo sale del polímero para provocar la corrosión de la maquinaria de procesamiento durante el proceso de calentamiento posterior en el polímero PAS. El uso de un inhibidor de la polimerización es más necesario con el fin de recoger el yodo utilizado, que es muy caro. Esto impide incluso un aumento anormal de la viscosidad del polímero durante el proceso de moldeado. En otras palabras, la selección de un inhibidor eficiente de la polimerización es vital e indispensable en la polimerización PAS.

[0035] La cantidad de los PDS utilizada como inhibidor de la polimerización no está limitada específicamente y puede ser de entre un 0,01% y un 10,0% en peso, más preferiblemente de entre un 0,05% y un 7,5% en peso, más preferiblemente de entre un 0,1% y un 5,0% en peso con respecto al peso del PAS preparado a partir de una reacción del compuesto aromático de diyodo y azufre. La cantidad utilizada de PDS de menos del 0,01% en peso tiene poco efecto del PDS, mientras que la cantidad de PDS de más del 10,0% en peso da lugar a una viscosidad más baja del PAS y a un deterioro de la rentabilidad debido a la cantidad excesiva de materias primas usada.

[0036] Además, el proceso de síntesis de PAS del arileno de diyodo y azufre produce una cadena de polímero que contiene disulfuros y multisulfuros debido a la característica del proceso. En este caso, los sulfuros

afectan negativamente a la estabilidad térmica del PAS y deterioran la resistencia al oxígeno y a los disolventes orgánicos. El PDS, que es reactivo a disulfuros y multisulfuros, también puede mejorar las propiedades del PAS.

[0037] De acuerdo con ello, los enlaces disulfuro están contenidas en el PAS de la presente invención en una cantidad de entre un 0,001% y un 5,0%, preferiblemente de entre un 0,01% y un 3,0.% en peso con respecto al peso del azufre.

[0038] La presente invención también proporciona un PAS que se prepara por el procedimiento descrito anteriormente y tiene una temperatura de fusión en el intervalo de 265 a 320 °C.

[0039] La presente invención también proporciona un producto preparado mediante moldeo del PAS, y el producto se puede proporcionar en forma de productos moldeados, películas, láminas o telas.

[0040] El PAS de la presente invención se puede procesar para formar cualquier tipo de productos moldeados mediante moldeo por inyección o moldeo por extrusión. Los ejemplos de los productos moldeados incluyen productos moldeados por inyección, productos de moldeo por extrusión, o productos moldeados por soplado. En cuanto a moldeo por inyección, la temperatura de moldeo es preferiblemente de 30 °C o superior, más preferiblemente de 60 °C o superior, más preferiblemente de 80 °C o superior en el aspecto de la cristalización; y preferiblemente de 150 °C o inferior, más preferiblemente de 140 °C o inferior, más preferiblemente de 130 °C o inferior en el aspecto de la deformación de las especies ensayadas. Estos productos moldeados pueden utilizarse como piezas eléctricas/electrónicas, componentes de construcción, componentes de automoción, piezas mecánicas, artículos de uso diario, etcétera.

[0041] Las películas o láminas se pueden preparar en forma de cualquier tipo de película, como películas no orientadas, o películas orientadas biaxial o uniaxialmente o como hojas. Los tejidos se pueden preparar en forma de cualquier tipo de tejido, tales como tela no orientada, tela orientada o tela ultra-orientada, y se utilizan como tela tejida, tejido de punto, tela no tejida (unión de cuchara, fusión por soplado o grapa), cuerdas, redes o similares.

[0042] En lo sucesivo, la presente invención se describirá con más detalle haciendo referencia a los ejemplos y a los ejemplos comparativos, que no están destinados a limitar el alcance de la presente invención.

[Ejemplos] Preparación de PAS

Ejemplo 1

[0043] Se añadieron 0,60 g de PDS (0,65% en peso con respecto al peso del producto PPS final) a 300,00 g de pDIB y 27,00 g de azufre, y la mezcla se calentó a 180 °C. Una vez completamente fundida y mezclada, la mezcla se sometió a polimerización durante 8 horas en condiciones iniciales de una temperatura de 220 °C y una presión de 200 Torr y luego en condiciones finales de una temperatura elevada gradualmente de 320 °C y una presión reducida de 1 Torr. El producto PPS final pesaba 92 g.

[0044] El producto polimérico era de 89,1 g (96,7% de rendimiento) con una viscosidad de fusión, MV, de 5.300 poises, una temperatura de fusión, Tm, de 274,3 °C, un contenido de yodo de 610 ppm y un contenido de enlaces disulfuro del 0,5.% en peso.

Ejemplo 2

[0045] Los procedimientos se llevaron a cabo como se describe en el Ejemplo 1 para lograr una reacción de polimerización en las mismas condiciones del ejemplo 1, a excepción de que el PDS se añadió en una cantidad de 1,00 g (1,1% en peso con respecto al peso del PPS). El análisis de la propiedad del polímero también se llevó a cabo de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1. El producto polimérico era de 90,2 g (98,3% de rendimiento) con una viscosidad de fusión, MV, de 1800 poises, una temperatura de fusión, Tm, de 277,5 °C, un contenido de yodo de 250 ppm y un contenido de enlaces disulfuro del 0,4% en peso.

Ejemplo 3

[0046] Los procedimientos se llevaron a cabo como se describe en los Ejemplos 1 para lograr una reacción de polimerización en las mismas condiciones del Ejemplo 1, a excepción de la adición de 0,3 g de 1,3-diiodo-4-nitrobenceno como un catalizador de la reacción durante una primera mezcla por fusión de pDIB y azufre, y de que

el PDS se añadió en una cantidad de 1,00 g (1,1% en peso con respecto al peso de PPS). El análisis de la propiedad del polímero también se llevó a cabo de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1. El producto polimérico era de 90,9 g (99,0% de rendimiento) con una viscosidad de fusión, MV, de 2500 poises, una temperatura de fusión, Tm, de 277,1 °C, un contenido de yodo de 300 ppm y un contenido de enlaces disulfuro del 0,3% en peso.

5

[Ejemplos comparativos] Preparación de PAS

Ejemplo comparativo 1

10 [0047] Los procedimientos se llevaron a cabo como se describe en el Ejemplo 1 para lograr una reacción de polimerización en las mismas condiciones del Ejemplo 1, excepto que no se añadió un inhibidor de la polimerización separado. El análisis de la propiedad del polímero también se llevó a cabo de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1. El producto polimérico era de 88,1 g (95,9% de rendimiento) con una viscosidad de fusión, MV, de 10000 poises, una temperatura de fusión, Tm, de 235,5 °C, un contenido de yodo de 7.000 ppm y un contenido de
15 enlaces disulfuro del 3,5% en peso.

Ejemplo comparativo 2

[0048] Los procedimientos se llevaron a cabo como se describe en el Ejemplo 1 para lograr una reacción de polimerización en las mismas condiciones del Ejemplo 1, excepto que se añadieron 1,50 g de 4-yodobifenilo sin utilizar PDS. El análisis de la propiedad del polímero también se llevó a cabo de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1. El producto polimérico era de 89,5 g (97,5% de rendimiento) con una viscosidad de fusión, MV, de 2600 poises, una temperatura de fusión, Tm, de 235,0 °C, un contenido de yodo de 1500 ppm y un contenido de
25 enlaces disulfuro del 3,0% en peso.

25

Ejemplo comparativo 3

[0049] Los procedimientos se llevaron a cabo como se describe en el Ejemplo 1 para lograr una reacción de polimerización en las mismas condiciones del Ejemplo 1, excepto que se añadieron 0,3 g de 1,3-diiodo-4-nitrobenceno como un catalizador de la reacción durante una primera mezcla por fusión de pDIB y azufre, sin necesidad de utilizar PDS. El análisis de la propiedad del polímero se realizó de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1. El producto polimérico tenía una viscosidad de fusión, MV, de 8.750 poises, una temperatura de fusión, Tm, de 252,7 °C, un contenido de yodo de 5.500 ppm y un contenido de enlaces disulfuro del 2,0% en peso.

30

35 Ejemplo comparativo 4

[0050] Los procedimientos se llevaron a cabo como se describe en el Ejemplo 1 para lograr una reacción de polimerización en las mismas condiciones del Ejemplo 1, excepto que se añadieron 10,0 g de PDS (10,9% en peso con respecto al peso de PPS). El análisis de la propiedad del polímero se realizó de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1. El producto polimérico era de 92,8 g (101,1% de rendimiento) con una viscosidad de fusión, MV, de 10 poises, una temperatura de fusión, Tm, 260,8 °C, un contenido de yodo de 1.000 ppm y un contenido de enlaces disulfuro del 0,5% en peso.

40

[Ejemplos experimentales] Medición de la propiedad del PAS

45

[0051] Las resinas de PAS preparadas en los Ejemplos 1, 2 y 3 y en los Ejemplos comparativos 1 a 4 se midieron en relación a las propiedades como sigue. Los resultados de la medición se presentan en la Tabla 1.

1. Viscosidad de fusión

50

[0052] La viscosidad de fusión (MV) se midió a 300 °C con un viscosímetro de disco giratorio.

2. Temperatura de fusión

55

[0053] La temperatura de fusión se determinó con un calorímetro de barrido diferencial (DSC).

3. Contenido de yodo

[0054] Para analizar el contenido de yodo en las resinas preparadas en los ejemplos y los ejemplos

comparativos, se molió cada una de las muestras y una cantidad dada de la muestra se quemó e ionizó en un adsorbente como agua pura. La concentración de iones de yodo se determinó mediante la cromatografía iónica de combustión, utilizando un sistema de combustión AQF-100 (Mitsubishi Corporation) y un IC del sistema ICS-2500 (DIONEX Corporation).

5

4. Proporción de enlaces disulfuro

[0055] Para determinar la proporción de enlaces disulfuro de cada una de las resinas preparadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos, la cantidad teórica de azufre contenida en el PAS se restó de la cantidad total de azufre medida mediante el análisis de elementos para dar el peso del azufre, que se dividió entre la cantidad teórica de azufre en el PAS y luego se duplicó. El valor determinado se expresó en porcentaje en peso. El análisis de elementos se logró con EA1110 (CE Instruments).

5. Resistencia a la tracción

15

[0056] Las resinas se moldearon en especies en forma de hueso de perro con una máquina de moldeo por inyección. Las especies se mantuvieron en condiciones experimentales (23 °C, humedad relativa, RH, del 50%) durante 48 horas y se midieron con respecto a la resistencia a la tracción como se especifica en el procedimiento de ensayo estándar de EE.UU., ASTM D638.

20

[Tabla 1]

	Inhibidor de la polimerización		Catalizador		Enlace disulfuro (% en peso)	Viscosidad de fusión (poises)	Tm (°C)	Contenido de yodo (ppm)	Resistencia a la tracción (kgf/cm ²)
	Tipo	Cantidad (g)	Tipo	Cantidad (g)					
E1	DPS	0,60	-	-	0,5	5300	274,3	610	682
E2	DPS	1,00	-	-	0,4	1800	277,5	250	702
E3	DPS	1,00	B*	0,30	0,3	2500	277,1	300	720
EC 1	EC -	-	-	-	3,5	10000	235,5	7000	280
EC 2	A*	1,50	-	-	3,0	2600	235,0	1500	320
EC 3	-	-	B*	0,30	2,0	8750	252,7	5500	420
EC 4	DPS	10,0	-	-	0,5	10	260,8	1000	10

Nota)
 E 1-3: Ejemplo 1-3
 CE 1-4: Ejemplo comparativo 1-4
 DPS: Disulfuro de difenilo
 A *: 4-yodo-bifenilo
 B *: 1,3-diiodo-4-nitrobenzoceno

[0057] Tal como se presenta en la Tabla 1, en comparación con las resinas PAS de los Ejemplos comparativos 1 a 4 en los que no se utilizó ningún inhibidor de la polimerización, o un exceso del inhibidor de la polimerización, o un compuesto de yodo conocido como un inhibidor de la polimerización convencional, las resinas PAS de los Ejemplos 1, 2 y 3 de la presente invención no sólo mostraron una notable disminución en el contenido de yodo y en el contenido de enlaces disulfuro, sino que también presentaron una mayor temperatura de fusión, Tm, para mantener o mejorar otras propiedades, preferiblemente la estabilidad al calor.

30

[0058] Por otra parte, las resinas de los Ejemplos comparativos 1 a 4 presentaron un deterioro de las propiedades térmicas, incluyendo la temperatura de fusión y no satisficieron una alta resistencia y una mayor resistencia térmica cuando se aplicaron como un plástico de ingeniería. En particular, la resina del Ejemplo comparativo 4 utilizando un exceso de PDS mostró una reducción drástica de la viscosidad de fusión y la resistencia a la tracción y tuvo problemas para adquirir una resistencia suficientemente alta para ser utilizada como un plástico de ingeniería.

35

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de sulfuro de poliarileno, en el que el sulfuro de poliarileno se prepara por una reacción de polimerización de los reactivos que incluye un compuesto aromático de diyodo y azufre, incluyendo el procedimiento: la adición de entre un 0,01% y un 10,0% en peso de disulfuro de difenilo con respecto al peso del sulfuro de poliarileno a los reactivos para formar un sulfuro de poliarileno que tenga un punto de fusión de 265 a 320 °C.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la reacción de polimerización se lleva a cabo durante 1 a 30 horas en unas condiciones iniciales que incluyen una temperatura de 180 a 250 °C y una presión de 50 a 450 torr y luego en unas condiciones finales incluyendo una temperatura elevada de 270 a 350 °C y una presión reducida de 0,001 a 20 torr.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el sulfuro de poliarileno tiene un contenido de yodo de 10 a 10.000 ppm.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el sulfuro de poliarileno tiene una viscosidad de fusión de 100 a 100.000 poises.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador a base de nitrobenzeno.
6. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el compuesto aromático de diyodo incluye al menos uno seleccionado del grupo formado por diyodobenceno, diyodonaftaleno, diyodobifenilo, diyodobisfenol o diyodobenzofenona.
7. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el sulfuro de poliarileno contiene entre un 0,001% y un 5,0% en peso de enlaces de disulfuro con respecto al peso total de azufre.
8. Un sulfuro de poliarileno preparado por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y que tenga un punto de fusión de 265 a 320 °C.
9. El sulfuro de poliarileno según la reivindicación 8, donde el sulfuro de poliarileno tiene un contenido de yodo de 10 a 10.000 ppm.
10. El sulfuro de poliarileno según la reivindicación 8, donde el sulfuro de poliarileno tiene una viscosidad de fusión de 200 a 20.000 poises.
11. El sulfuro de poliarileno según la reivindicación 8, donde el sulfuro de poliarileno tiene una resistencia a la tracción de 600 a 800 kgf/cm² tal como se mide de acuerdo con ASTM D638.
12. El sulfuro de poliarileno según la reivindicación 8, donde el sulfuro de poliarileno contiene entre un 0,001% y un 5,0% en peso de enlaces de disulfuro con respecto al peso total de azufre.
13. Un producto preparado por moldeo del sulfuro de poliarileno según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12.
14. El producto según la reivindicación 13, donde el producto se prepara en forma de producto moldeado, película, hoja o tela.