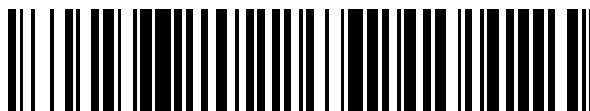


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 363**

51 Int. Cl.:

C08G 75/14 (2006.01)

C08G 75/04 (2006.01)

C08G 75/06 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08G 75/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.12.2009 PCT/KR2009/007831**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.07.2010 WO10077039**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2009 E 09836360 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2383308**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de sulfuros de poliarileno con un contenido reducido de yodo libre**

30 Prioridad:

31.12.2008 KR 20080137680

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

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 601 363 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 sulfuros de poliarileno con un contenido reducido de yodo libre.

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 y, más particularmente, a un procedimiento para la preparación de sulfuro de poliarileno con bajo contenido de yodo y propiedades mejoradas.

(B) Descripción de la técnica relacionada

15 **[0002]** Como un plástico de ingeniería típico, el sulfuro de poliarileno 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 sulfuro de poliarileno se utiliza principalmente para piezas de ordenadores, componentes de automoción, recubrimientos de protección contra productos químicos corrosivos, tejidos resistentes a productos
20 químicos industriales, etcétera.

[0003] El único sulfuro de poliarileno 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. 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 sulfuro de poliarileno 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 5 diyodo y el azufre sólido para producir sulfuro de poliarileno 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] Puede resultar ventajoso si como metal ligero se usa aluminio o una aleación de aluminio. Asimismo, 10 puede resultar ventajoso fabricar la pieza, es decir, el soporte de eje delantero en un procedimiento de fundición de aluminio, por ejemplo, en procedimiento de fundición en coquilla. Este procedimiento puede resolver los problemas de los procesos convencionales. En primer lugar, el yodo producido como subproducto no aumenta la conductividad eléctrica del sulfuro de poliarileno 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 15 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 sulfuro de poliarileno 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 sulfuro de poliarileno mucho más que los procesos convencionales y por lo tanto hace innecesario 20 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 sulfuro de poliarileno, incluso en una cantidad muy 25 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 sulfuro de poliarileno deteriore las propiedades térmicas del producto, incluida la temperatura de fusión.

[0012] En consecuencia, son necesarios estudios que desarrollen un procedimiento para preparar 30 eficazmente sulfuro de poliarileno 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

35 **[0013]** En consecuencia, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de sulfuro de poliarileno con un bajo contenido de yodo y una buena estabilidad térmica.

[0014] Otro objeto de la presente invención es proporcionar una resina de sulfuro de poliarileno que tenga un 40 bajo contenido en yodo y una buena estabilidad térmica.

[0015] Otro objeto más de la presente invención es proporcionar productos moldeados, películas, hojas o productos constituidos por resina de sulfuro de poliarileno.

45 **[0016]** La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de sulfuro de poliarileno con una temperatura de fusión de 265-320 °C y un contenido de yodo libre de a lo sumo 20 ppm, que comprende:

(A) la polimerización de reactivos, incluyendo un compuesto diyodo aromático, un inhibidor de la polimerización, y un compuesto de azufre que forman un sulfuro de poliarileno; y

50 (B) mantener el producto de sulfuro de poliarileno entre 100 y 260 °C para la fijación por calor, donde el sulfuro de poliarileno tenga una temperatura de fusión de 265-320 °C,

donde una variación de la temperatura de fusión de menos del 5% antes y después de la etapa de fijación de calor 55 (b),

el inhibidor de polimerización tenga al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 2-mercaptobenzotiazol, 2,2'-ditiobisbenzotiazol, N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, 2-morfolinotiobenzotiazol, N, sulfenamida N-diciclohexil-2-benzotiazol, tetrametiluram monosulfuro, disulfuro de tetrametiluram, dimetilditiocarbamato de zinc,

dietilditiocarbamato de zinc, y disulfuro de difenilo.

[0017] También se describe un sulfuro de poliarileno preparado por el procedimiento anterior que tiene un contenido en yodo libre de a lo sumo 20 ppm, y un producto moldeado utilizando el sulfuro de poliarileno.

5

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FORMAS DE REALIZACIÓN

[0018] El término "fijación por calor", tal y como se usa en el presente documento, se refiere a un proceso de mantenimiento de la fase sólida de un producto polimérico, en particular el sólido 'de sulfuro de poliarileno' en la presente invención, bajo condiciones de temperatura concretas por calentamiento. De aquí en adelante, se dará una descripción de la presente invención con más detalle.

10

[0019] Los inventores de la presente invención se dieron cuenta de los problemas relacionados con el procedimiento de preparación para el sulfuro de poliarileno de acuerdo con la técnica anterior 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.

15

[0020] 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 del primer caso de problema.

20

[0021] En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de sulfuro de poliarileno que no sólo reduce el contenido de yodo residual en el producto final de polímero durante la polimerización, sino que también mantiene las propiedades del sulfuro de poliarileno a un nivel equivalente o mejorado.

25

[0022] De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de sulfuro de poliarileno con una temperatura de fusión de 265-320 °C y un contenido de yodo libre de a lo sumo 20 ppm, que comprende:

30

(A) la polimerización de reactivos, incluyendo un compuesto diyodo aromático, un inhibidor de la polimerización, y un compuesto de azufre que forman un sulfuro de poliarileno; y

35 (B) mantener el producto de sulfuro de poliarileno entre 100 y 260 °C para la fijación por calor, donde el sulfuro de poliarileno tenga una temperatura de fusión de 265-320 °C,

donde una variación de la temperatura de fusión de menos del 5% antes y después de la etapa de fijación de calor (b),

40

el inhibidor de la polimerización que incluye al menos uno de los grupos seleccionados del grupo formado por 2-mercaptobenzotiazol, 2,2'-ditiobisbenzotiazol, N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, 2-morfolinotiobenzotiazol, N,N-diciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida, monosufuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetrametiltiuram, dimetilditiocarbamato de zinc, dietilditiocarbamato de zinc y disulfuro de difenilo. Los inventores de la presente invención han descubierto que la etapa de fijación por calor llevada a cabo en el sulfuro de poliarileno después de la etapa de polimerización puede minimizar no sólo las variaciones de la estabilidad térmica y la viscosidad de fusión, sino también el contenido de yodo que permanece en el sulfuro de poliarileno.

45

[0023] El término "fijación por calor", como se usa en el presente documento, se refiere al proceso de mantenimiento el producto polímero en estado sólido bajo condiciones de temperatura constantes.

50

[0024] La etapa de polimerización se lleva a cabo en condiciones de temperatura y presión que pueden iniciar la polimerización de los reactivos pero no están limitadas específicamente. Preferiblemente, la reacción de polimerización se lleva 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. En el caso de la polimerización realizada bajo condiciones de presión y temperatura que varían de las condiciones de reacción iniciales a las condiciones de reacción finales, la velocidad de reacción de polimerización aumenta y el producto polimérico, sulfuro de poliarileno, pasa a tener cualidades mejoradas en cuanto a su estabilidad térmica y sus propiedades mecánicas.

55

[0025] El producto polimérico final, sulfuro de poliarileno, preparado de acuerdo con la forma de realización de la presente invención, no solo tiene un contenido de yodo libre de más de 20 ppm, preferentemente un máximo de 10 ppm, sino que también muestra propiedades equivalentes o mejores en lo que respecta a la viscosidad de fusión y la temperatura de fusión en comparación con el sulfuro de poliarileno preparado según la técnica anterior.

[0026] Preferiblemente, el sulfuro de poliarileno tiene una variación de viscosidad de fusión inferior al 35% y una variación de temperatura de fusión inferior al 5% antes y después de la etapa de fijación por calor. Más preferiblemente, el sulfuro de poliarileno tiene una variación de viscosidad de fusión inferior al 20% y una variación de temperatura de fusión inferior al 3%.

[0027] Aquí, el contenido de yodo en el producto de sulfuro de poliarileno baja a 20 ppm o menos para eliminar casi por completo el riesgo de corrosión en el equipo de procesamiento en relación con la técnica anterior. El sulfuro de poliarileno tiene una temperatura de fusión T_m de entre 265 y 320 °C, preferentemente de entre 268 y 290 °C, más preferentemente de entre 270 y 285 °C. Al asegurar la temperatura de fusión T_m en un rango tan alto, el sulfuro de poliarileno de la presente invención aplicado como plástico de ingeniería puede presentar buenos rendimientos, tales como alta resistencia y resistencia térmica mejorada.

[0028] El sulfuro de poliarileno preparado como producto final de acuerdo con la forma de realización de la presente invención tiene una viscosidad de fusión en el intervalo de 100 a 100.000 poises, preferiblemente de 150 a 5.000 poises, más preferiblemente de 200 a 20.000 poises, más preferiblemente de 300 a 15.000 poises. Al asegurar esta viscosidad de fusión mejorada, el sulfuro de poliarileno aplicado como plástico de ingeniería puede presentar buenos rendimientos, tales como alta resistencia y resistencia térmica mejorada.

[0029] El compuesto diyodo aromático tal y como se utiliza en el procedimiento de preparación de sulfuro de poliarileno de acuerdo con la forma de realización de la presente invención incluye, pero no se limita a, al menos uno seleccionado de entre diyodobenceno (DIB), diyodonaftaleno, diyodobifenilo, diiodobisphenol, o diiodobenzophenone. El compuesto diyodo aromático también puede ser cualquiera de estos compuestos diyodo aromáticos con un sustituyente alquilo o sulfona; o un compuesto de arilo que contenga un átomo de oxígeno o nitrógeno. El compuesto diyodo aromático puede formar claramente diferentes clases de isómeros de acuerdo con la posición de los sustituyentes del 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.

[0030] El compuesto de azufre como se utiliza aquí no está limitado específicamente en su forma, pero se prefiere el azufre sólido. Normalmente, hay azufre como ciclo-octaazufre (S8) en forma de un anillo que consta de ocho átomos de azufre. Sin embargo, el compuesto de azufre puede ser cualquier tipo de azufre sólido disponible en el mercado.

[0031] El compuesto diyodo aromático puede añadirse en una cantidad de al menos 0,9 moles con respecto al compuesto de azufre. El contenido del compuesto de azufre es preferiblemente del 15 al 30% del peso, con respecto al peso del sulfuro de poliarileno preparado a partir del compuesto diyodo aromático y el compuesto de azufre mediante la polimerización. El contenido del compuesto de azufre dentro del intervalo anterior proporciona sulfuro de poliarileno con mayor resistencia térmica y resistencia química y con excelentes propiedades en lo que respecta a la fuerza física.

[0032] Los reactivos pueden incluir además un inhibidor de polimerización para regular el peso molecular del sulfuro de poliarileno. El inhibidor de polimerización se usa para prevenir la sobrecarga en el reactor causada por un aumento excesivo en el peso molecular del sulfuro de poliarileno durante el proceso de polimerización y para hacer el producto final de polímero preferible en el procesamiento.

[0033] El inhibidor de la polimerización tal y como se usa en el presente documento puede incluir al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en compuestos monoiodoarilo, benzotiazoles, benzotiazolsulfenamidas, tiuramos, ditiocarbamatos, y difenilo. Más preferiblemente, el inhibidor de la polimerización puede incluir, pero no se limita a, al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de iodobifenilo, yodofenol, yodoanilina, yodobenzofenona, 2-mercaptobenzotiazol, 2,2'-ditiobisbenzotiazol, N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, 2-morfolinotiobenzotiazol, N, sulfenamida N-diciclohexil-2-benzotiazol, tetrametiltiuram monosulfuro, disulfuro de tetrametiltiuram, dimetilditiocarbamato de zinc, dietilditiocarbamato de zinc y disulfuro de difenilo.

- 5 **[0034]** La cantidad añadida del inhibidor de la polimerización, si no se limita específicamente, es de 0,01 a 10,0% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5,0% en peso con respecto al peso del sulfuro de poliarileno. La cantidad añadida del inhibidor de polimerización inferior a 0,01% en peso tiene poco efecto, mientras que la cantidad añadida del inhibidor de polimerización de más de 10,0% en peso tiende a disminuir la viscosidad del sulfuro de poliarileno y se resiente la rentabilidad debido a la utilización de un exceso de materias primas.
- 10 **[0035]** Por otra parte, el procedimiento de preparación de sulfuro de poliarileno de acuerdo con la forma de realización de la presente invención puede incluir además una etapa de mezcla por fusión del compuesto aromático la diyodo y del compuesto de azufre antes de la etapa de polimerización.
- [0036]** La etapa de polimerización implica una reacción de polimerización de fusión sin usar un disolvente orgánico. Para activar la reacción de polimerización en estado fundido, los reactivos que incluyen el compuesto diyodo aromático y el compuesto de azufre se mezclan por fusión antes de la polimerización.
- 15 **[0037]** Si no se limita específicamente, la etapa de mezcla por fusión se lleva a cabo bajo cualquier condición que permita que los reactivos se mezclen por fusión completamente, preferiblemente a una temperatura de entre 150 y 250 °C.
- 20 **[0038]** En la forma de realización de la presente invención, la etapa de polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador a base de nitrobenzoceno. Cuando se añade la etapa de mezcla por fusión antes de la reacción de polimerización, el catalizador a base de nitrobenzoceno se incluye en los reactivos y se somete a la etapa de mezcla por fusión. Asimismo, el inhibidor de la polimerización cuando se incluye en el reactivo también se puede añadir junto con el reactivo durante la etapa de mezcla por fusión.
- 25 **[0039]** Los inventores de la presente invención encontraron que el sulfuro de poliarileno preparado por polimerización en presencia de un catalizador de reacción tenía una temperatura de fusión más alta que el homopolímero preparado a partir de PPS pDIB y azufre sin utilizar un catalizador. La baja temperatura de fusión de los resultados de sulfuro de poliarileno proporciona una pobre resistencia térmica del producto preparado a partir del sulfuro de poliarileno, por lo que la selección de un catalizador de reacción apropiada es de gran importancia. Los
30 ejemplos del catalizador de reacción en la presente memoria pueden incluir, pero no se limitan a, los catalizadores basados en nitrobenzoceno, preferiblemente 1,3-diyodo-4-nitrobenzoceno o 1-yodo-4-nitrobenzoceno.
- [0040]** En caso de utilizar dicho catalizador a base de nitrobenzoceno en la polimerización, el contenido del catalizador es de, si no se limita específicamente a, 0,01 a 5% en peso, preferiblemente de 0,05 a 2% en peso, más
35 preferiblemente de 0,1 a 1% en peso, con respecto al peso del producto de sulfuro de poliarileno. Un contenido del catalizador de menos de 0,01% en peso tiene poco efecto sobre la polimerización, mientras que un contenido del catalizador superior a 5% en peso disminuye la rentabilidad debido al exceso de materias primas utilizadas, deteriorando por consiguiente las propiedades del producto de sulfuro de poliarileno en lo que se refiere a la fuerza.
- 40 **[0041]** La etapa de fijación por calor del producto de sulfuro de poliarileno se lleva a cabo bajo condiciones de temperatura de entre 100 y 260 °C. El proceso de fijación por calor por debajo de 100 °C tiene poco efecto a la hora de reducir el contenido en yodo libre, mientras que el proceso de fijación por calor a 260 °C o a temperaturas mayores no sirve de nada, porque el producto polimérico se derrite o se funde.
- 45 **[0042]** Las condiciones de temperatura de la etapa de fijación por calor son más preferiblemente de entre 130 y 250 °C, más preferiblemente de entre 150 y 230 °C. Cuanto mayor sea la temperatura de fijación por calor, menor será el tiempo de fijación por calor necesario para reducir el contenido de yodo por debajo de un cierto nivel.
- 50 **[0043]** El tiempo de fijación por calor puede controlarse en el intervalo de 0,5 a 100 horas, preferiblemente en el intervalo de 1 a 40 horas, teniendo en cuenta la temperatura de fijación por calor.
- [0044]** El proceso de fijación por calor se lleva a cabo en un medio atmosférico natural, preferiblemente en una atmósfera purgada con al menos un gas seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, aire, helio, argón y vapor de agua. La fijación por calor en la atmósfera de gas aumenta ventajosamente la tasa de reducción de yodo
55 libre para acortar el tiempo de fijación por calor.
- [0045]** Preferiblemente, el proceso de fijación por calor puede llevarse a cabo bajo condiciones de vacío, en cuyo caso la tasa de reducción de yodo libre se incrementa para acortar según se desee el tiempo de fijación por calor.

[0046] También se describe un sulfuro de poliarileno preparado por el procedimiento anterior que tiene un contenido en yodo libre de a lo sumo 20 ppm. El contenido de yodo libre del sulfuro de poliarileno es preferiblemente, como máximo, de 10 ppm.

5

[0047] El sulfuro de poliarileno de acuerdo con la forma de realización de la presente invención tiene una temperatura de fusión de 265-320 °C y una viscosidad de fusión de 200 a 20.000 poises.

[0048] También se describe un producto preparado por moldeo del sulfuro de poliarileno de acuerdo con la forma de realización, y el producto se puede proporcionar en forma de productos moldeados, películas, láminas o telas.

[0049] El sulfuro de poliarileno se puede procesar para formar cualquier tipo de productos moldeados mediante moldeo por inyección o moldeo por extrusión. Los ejemplos de los productos moldeados pueden incluir productos moldeados por inyección, productos moldeados por extrusión, o productos moldeados por soplado.

[0050] En cuanto al moldeo por inyección, la temperatura de moldeo es preferiblemente de al menos 30 °C, más preferiblemente de al menos 60 °C, más preferiblemente de al menos 80 °C en el aspecto de la cristalización; y preferiblemente como máximo de 150 °C, más preferiblemente como máximo de 140 °C, más preferiblemente como máximo de 130 °C 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.

[0051] 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.

[0052] 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 de preparación] Polimerización del sulfuro de poliarileno

Ejemplo de preparación 1: Sulfuro de poliarileno

35

[0053] Una mezcla que incluye 300,00 g de pDIB y 27,00 g de azufre se calentó a 180 °C. Se fundió y mezcló completamente, la mezcla se polimerizó durante 8 horas en las condiciones iniciales de una temperatura de 220 °C y una presión de 200 Torr y luego en las condiciones finales de una temperatura elevada de 320 °C y una presión reducida de a lo sumo 1 Torr .

40

[0054] El producto polimérico tenía una viscosidad de fusión, MV, de 10.000 poises, una temperatura de fusión, Tm, de 235,5 °C, un contenido en yodo de 7.000 ppm y un contenido en yodo libre de 100 ppm.

Ejemplo de preparación 2: Sulfuro de poliarileno

45

[0055] Se llevaron a cabo los procedimientos necesarios para lograr una reacción de polimerización en las mismas condiciones del Ejemplo de preparación 1, excepto por la adición de 1,50 g de 4-yodobifenilo cuando se fundieron mezclados pDIB y azufre.

[0056] El producto polimérico tenía una viscosidad de fusión, MV, de 2.600 poises, una temperatura de fusión, Tm, de 235,0 °C, un contenido en yodo de 1.500 ppm y un contenido en yodo libre de 85 ppm.

Ejemplo de preparación 3: Sulfuro de poliarileno

[0057] Se llevaron a cabo los procedimientos necesarios para lograr una reacción de polimerización en las mismas condiciones del Ejemplo de preparación 1, excepto por la adición de 1,10 g de 2,2'-ditiobisbenzotiazol (MBTS) cuando se fundieron mezclados pDIB y azufre.

[0058] El producto polimérico tenía una viscosidad de fusión, MV, de 2.200 poises, una temperatura de

fusión, Tm, de 245,5 °C, un contenido en yodo de 670 ppm y un contenido en yodo libre de 70 ppm.

Ejemplo de preparación 4: Sulfuro de poliarileno

5 **[0059]** Se llevaron a cabo los procedimientos necesarios para lograr una reacción de polimerización en las mismas condiciones del Ejemplo de preparación 1, excepto por la adición de 0,6 g de PDS y 0,3 g de 1,3-diiodo-4-nitrobenzeno como catalizador cuando se fundieron mezclados pDIB y azufre.

[0060] El producto polimérico tenía una viscosidad de fusión, MV, de 5.300 poises, una temperatura de fusión, Tm, de 274,3 °C, un contenido en yodo de 610 ppm y un contenido en yodo libre de 80 ppm.

[0061] En la Tabla 1, se presentan las propiedades del sulfuro de poliarileno obtenido en los ejemplos de preparación y el iniciador de polimerización utilizado para la polimerización.

15 **[Ejemplos comparativos]**

Ejemplo comparativo 1

20 **[0062]** Se llevaron a cabo los procedimientos necesarios para lograr una reacción de polimerización en las mismas condiciones del Ejemplo de preparación 1, excepto por el hecho de que el tiempo de reacción de polimerización se extendió en la etapa de reacción como máximo hasta 1 torr (320 °C) y llevó a cabo durante 14 horas en total.

25 **[0063]** El producto polimérico tenía una viscosidad de fusión, MV, de 9.800 poises, una temperatura de fusión, Tm, de 237,5 °C, un contenido en yodo de 7.500 ppm y un contenido en yodo libre de 75 ppm.

Ejemplo comparativo 2

30 **[0064]** Los polímeros obtenidos en los Ejemplos de Preparación 1 a 4 se procesaron en chips de 4 mm de largo y se analizó su contenido de yodo libre a lo largo del tiempo en una atmósfera purgada con nitrógeno a 25-50 °C.

[Ejemplos]

35 **Ejemplo 1**

40 **[0065]** Los polímeros obtenidos en los Ejemplos de preparación 1 a 4 se realizaron en chips de 4 mm de largo, sometidos a fijación por calor de 150 a 200 °C sin un gas de purga y, a continuación, se analizó su contenido de yodo libre.

Ejemplo 2

45 **[0066]** Los polímeros obtenidos en los Ejemplos de preparación 1 a 4 se convirtieron en chips de 4 mm de largo, se sometieron a fijación por calor a 150 °C, 200 °C y 230 °C en una atmósfera purgada con nitrógeno (N2) y, a continuación, se analizó su contenido de yodo libre.

Ejemplo 3

50 **[0067]** Los polímeros obtenidos en los Ejemplos de preparación 1 a 4 se convirtieron en chips de 4 mm de largo, se sometieron a fijación por calor a 150 °C, 200 °C y 230 °C en una atmósfera purgada con aire y, a continuación, se analizó su contenido de yodo libre.

Ejemplo 4

55 **[0068]** Los polímeros obtenidos en los Ejemplos de preparación 1 a 4 se convirtieron en chips de 4 mm de largo, se sometieron a fijación por calor a 150 °C y 200 °C en condiciones de vacío y, a continuación, se analizó su contenido de yodo libre.

[0069] En la Tabla 2, se presentan las condiciones de temperatura y del gas de purga para la fijación por

calor de los chips obtenidos en los Ejemplos y en los Ejemplos comparativos, y el contenido de yodo libre (medido de la forma descrita a continuación) de los chips a lo largo del tiempo de fijación por calor de acuerdo con las condiciones de temperatura y del gas de purga.

- 5 [Ejemplos experimentales] Medida de las propiedades de los polímeros de los Ejemplos de preparación y de los chips de los Ejemplos comparativos.

1. Viscosidad de fusión (MV)

- 10 **[0070]** La MV se midió a 300 °C con un viscosímetro de disco giratorio.

2. Temperatura de fusión (Tm)

- 15 **[0071]** La temperatura de fusión se determinó con un calorímetro de barrido diferencial (DSC).

3. Contenido de yodo

- 20 **[0072]** La cromatografía iónica se utilizó para medir el contenido de yodo. Más específicamente, cada una de las muestras se molió y una cantidad dada de la muestra se quemó e ionizó en un absorbente como agua pura. La concentración de iones de yodo se determinó entonces mediante la cromatografía iónica de combustión, utilizando un sistema de combustión AQF-100 (Mitsubishi Corporation) y un IC del sistema ICS-2500 (DIONEX Corporation).

4. Análisis de contenido de yodo libre

- 25 **[0073]** Para el análisis del yodo libre de los Ejemplos de preparación, los Ejemplos corporativos y los Ejemplos, las muestras se molieron congeladas, se sometieron a ultrasonidos con cloruro de metileno a 50 °C durante una hora y después se sometieron a análisis cuantitativo con luz U.V. (Espectrómetro UV; Varion).

[Tabla 1]

30

Ejemplo de preparación	Aditivo		MV (poises)	Tm (°C)	Yodo (ppm)	Yodo libre (ppm)
	Inhibidor de la polimerización	Catalizador				
1	-	-	10000	235,5	7000	100
2	4-yodobifenilo (1,50 g)	-	2600	235,0	1500	85
3	2,2'-ditiobisbenzotiazol (1,10 g)	-	2200	245,5	670	70
4	Disulfuro de difenilo (0,60 g)	1,3-diiodo-4-nitrobenzoceno (0,3 g)	5300	274,3	610	80

[Tabla 2]

	Gas de barrido	Temperatura (°C)	Contenido de yodo libre (ppm) de acuerdo con la hora de fijación de calor (hr)					
			0 h	1 h	3 h	20 h	50 h	100 h
Ejemplo comparativo 1	-	-	75	-	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 2	N ₂	25	80	80	80	80	80	80
	N ₂	50	80	80	80	78	78	78
Ejemplo 1	-	150	80	20	10	4	2	N.D
	-	200	80	15	8	3	2	N.D
	-	230	80	10	8	2	N.D	-

Ejemplo 2	N ₂	150	80	18	10	2	1	N.D
	N ₂	200	80	15	10	2	N.D	-
	N ₂	230	80	11	8	3	1	N.D
Ejemplo 3	Aire	150	80	20	12	4	1	1
	Aire	200	80	20	10	3	N.D	-
	Aire	230	80	10	8	2	1	N.D
Ejemplo 4	Vacío	150	80	22	12	3	N.D	-
	Vacío	200	80	17	12	2	1	N.D

[Tabla 3]

	Temperatura de fijación por calor (°C)	Antes de la fijación por calor		Después de la fijación por calor	
		Viscosidad de fusión (Poise)	Temperatura de fusión (°C)	Viscosidad de fusión (Poise)	Temperatura de fusión (°C)
Ejemplo comparativo 2	25	5300	274,3	5300	274,3
	50	5300	274,3	5300	235,0
Ejemplo 1	150	5300	274,3	5300	274,3
	200	5300	274,3	5600	273,5
	230	5300	274,3	6000	274,0
Ejemplo 2	150	5300	274,3	5300	274,2
	200	5300	274,3	6000	274,0
	230	5300	274,3	7200	273,0
Ejemplo 3	150	5300	274,3	5300	274,5
	200	5300	274,3	6300	272,0
	230	5300	274,3	7000	271,0
Ejemplo 4	150	5300	274,3	5300	274,0
	200	5300	274,3	7000	272,0

5 **[0074]** Como puede verse en la Tabla 2, la fijación por calor en las condiciones de los ejemplos de la presente invención redujo el contenido de yodo libre en el sulfuro de poliarileno a un nivel que casi no aparece dentro del intervalo de concentración medible.

10 **[0075]** En la Tabla 3, hubo poca variación de propiedades tales como la viscosidad de fusión y la temperatura de fusión antes y después del proceso de fijación por calor. En conclusión, el procedimiento de preparación de sulfuro de poliarileno de acuerdo con la presente invención no sólo reduce el contenido de yodo libre, sino que también tuvo casi poco efecto sobre las propiedades del polímero, por lo que la presente invención es ampliamente aplicable en los campos industriales en cuanto a la preparación de sulfuro de poliarileno.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de sulfuro de poliarileno que tiene una temperatura de fusión de 265 a 320 °C y un contenido de yodo libre de, a lo sumo, 20 ppm, que comprende:
- 5 (A) la polimerización de reactivos, incluyendo un compuesto diyodo aromático, un inhibidor de la polimerización, y un compuesto de azufre que forman un sulfuro de poliarileno; y
(B) el mantenimiento del producto de sulfuro de poliarileno entre 100 y 260 °C para la configuración de calor,
- 10 donde el sulfuro de poliarileno tiene una temperatura de fusión de 265 a 320 °C, donde una variación de la temperatura de fusión de menos del 5% antes y después de la etapa de fijación de calor (b),
el inhibidor de la polimerización que incluye al menos uno de los grupos seleccionados del grupo formado por 2-mercaptobenzotiazol, 2,2'-ditiobisbenzotiazol, N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, 2-morfolinotiobenzotiazol, N,N-diciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida, monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetrametiltiuram,
- 15 dimetilditiocarbamato de zinc, dietilditiocarbamato de zinc y disulfuro de difenilo.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la etapa de polimerización (a) 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 20 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 compuesto de azufre es azufre sólido.
- 25 4. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además:
la mezcla por fusión del compuesto diyodo aromático y el compuesto de azufre antes de la etapa de polimerización (a).
- 30 5. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el sulfuro de poliarileno tiene una variación de la viscosidad en estado fundido de menos del 35%.
6. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el sulfuro de poliarileno tiene una viscosidad de fusión de 200 a 20.000 poises.
- 35 7. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el compuesto diyodo aromático incluye al menos uno seleccionado del grupo formado por diyodobenceno, diyodonaftaleno, diyodobifenilo, diyodobisfenol y diyodobenzofenona.
- 40 8. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la etapa de polimerización (a) se lleva a cabo en presencia de un catalizador a base de nitrobenzeno.
9. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el paso de fijación de calor (b) se lleva a cabo durante 0,5 a 100 horas.
- 45 10. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el paso de fijación de calor (b) se lleva a cabo entre 150 y 230 °C.
11. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el paso de fijación de calor (b) se lleva a cabo en un ambiente purgado con al menos un gas seleccionado del grupo formado por nitrógeno, aire, helio, argón y vapor de agua.
- 50 12. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el paso de fijación de calor (b) se lleva a cabo en condiciones de vacío.