(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 625 656**

(51) Int. Cl.:

C08G 75/0209 (2006.01)
C08G 75/0231 (2006.01)
C08G 75/0263 (2006.01)
C08G 75/0281 (2006.01)
C08L 81/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.01.2008** **PCT/KR2008/000051**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **10.07.2008** **WO08082267**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2008** **E 08704591 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017** **EP 2097470**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de resina de poli(sulfuro de arileno) con una luminosidad excelente y resina de poli(sulfuro de arileno)**

(30) Prioridad:

05.01.2007 KR 20070001327

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2017

(73) Titular/es:

SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
600, JEONGJA 1-DONG JANGAN-KU
SUWON-CITY KYUNGKI-DO 440-301, KR

(72) Inventor/es:

LEE, YOUNG-ROK;
CHA, IL-HOON y
CHO, JUN-SANG

(74) Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 625 656 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 producción de resina de poli(sulfuro de arileno) con una luminosidad excelente y resina de poli(sulfuro de arileno).

Tal como se aprecia a partir del esquema de reacción, se polimerizan p-diclorobenceno y sulfuro de sodio en un disolvente orgánico polar tal como N-metilpirrolidona para producir resina de PPS y NaCl como subproducto.

La resina de PPS sintetizada en el procedimiento de Macullum presenta un estrecho intervalo de aplicación debido a un peso molecular de 10.000 a 40.000 y viscosidad de fundido de 3000 poises o inferior, dando como resultado aplicaciones limitadas y no puede aplicarse con tratamiento posterior. Es decir, para mejorar la viscosidad de fundido de la resina de PPS, la resina de PPS sintetizada se cura además a una temperatura inferior a la temperatura de fusión (Tf) de la resina de PPS. La viscosidad de fundido de la oxidación de la resina de PPS aumenta debido a oxidación, reticulación y extensión de la cadena polimérica en la etapa de curado.

Sin embargo, las desventajas del procedimiento de Macullum son las siguientes. En primer lugar, la utilización de sulfuros tales como sulfuro de sodio produce una gran cantidad de un subproducto (sal metálica). En el caso de utilizar sulfuro de sodio, la cantidad de subproducto producido es del 52% en peso con respecto al peso del material de partida, dando como resultado de ese modo dificultades en el tratamiento del subproducto y un bajo rendimiento de resina de PPS. Además, el subproducto permanece en la resina de PPS a de varios ppm a varios miles de ppm, y aumenta la conductividad eléctrica, produce corrosión de máquinas y problemas en el hilado de fibras. En segundo lugar, el procedimiento de Macullum adopta un procedimiento de polimerización en disolución, y por tanto produce resina de PPS en forma de polvo muy fino con una baja densidad aparente, produciendo de ese modo desventajas en procedimientos de fabricación y transporte. En tercer lugar, la fragilidad de la resina de PPS aumenta en un procedimiento de curado para mejorar la viscosidad de fundido de la resina de PPS, y por tanto disminuye las propiedades mecánicas tales como resistencia al impacto y hace que el color de PPS sea oscuro.

Existen muchas sugerencias para resolver tales problemas, y estas incluyen una composición y un procedimiento para preparar resina de PPS descritos en las patentes US nº 4.746.758 y US nº 4.786.713. En la composición y el procedimiento, se polimerizan compuestos de diyodo-arilo y azufre sólido en lugar de compuestos de dicloruro y sulfuros mediante calentamiento directo en ausencia de un disolvente orgánico polar.

El procedimiento de preparación incluye una etapa de yodación y polimerización. Los compuestos de arilo se hacen reaccionar con yodo para obtener compuestos de diyodo-arilo en la etapa de yodación, seguido por polimerización de los compuestos de diyodo-arilo con azufre sólido sobre un catalizador de nitrocompuesto para producir resina de PAS. El yodo generado en el gas formado en el procedimiento se recupera y reutiliza para el procedimiento de yodación. El yodo es sustancialmente un catalizador.

El procedimiento puede resolver los problemas del procedimiento de Macullum convencional. Es decir, debido a que el yodo es el subproducto del procedimiento y puede recuperarse fácilmente, no aumenta la conductividad eléctrica y la cantidad de yodo que permanece en el producto final es muy baja, y se reducen los residuos debido a la reutilización del yodo recuperado. Además, puesto que no se utiliza un disolvente orgánico en el procedimiento de polimerización, la resina final puede obtenerse en forma de gránulos, evitando de ese modo los problemas del polvo fino.

La resina de PAS obtenida en el procedimiento presenta un peso molecular superior al del procedimiento de Macullum, y por tanto no necesita curarse.

Sin embargo, la composición y el procedimiento para preparar resina de PAS presenta algunos problemas tal como sigue. En primer lugar, debido a que las moléculas de yodo residuales son corrosivas, incluso una pequeña cantidad de yodo que permanece en la resina de PAS final puede producir problemas en las máquinas de fabricación, y el color oscuro del yodo hace que la resina de PAS resultante sea oscura. En segundo lugar, como se utiliza azufre sólido en el procedimiento de polimerización, los enlaces disulfuro incluidos en la resina de PAS resultante deterioran las propiedades térmicas de la resina. En tercer lugar, el no utilizar el catalizador de nitrocompuesto hace que la resina sea clara, pero deteriora las propiedades térmicas en comparación con cuando se utiliza un catalizador debido a un aumento en el contenido de enlaces disulfuro.

Sumario de la invención

Para resolver los problemas de la técnica convencional, un objetivo de la presente invención es proporcionar un poli(sulfuro de arileno) con propiedades térmicas y luminosidad mejoradas.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de preparación de la resina de PAS.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar artículos de resina fabricados a partir de la resina de poli(sulfuro de arileno) tales como productos moldeados, películas, láminas o fibras.

Descripción detallada de las formas de realización preferidas

Estos y otros objetivos de la invención se pondrán más claramente de manifiesto a partir de la siguiente descripción de la invención, los dibujos referenciados adjuntos y las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno), que incluye las etapas de:

a) fundir y mezclar una composición que incluye un compuesto de azufre, compuestos de arilo yodados y un terminador de la polimerización;

b) polimerizar la mezcla fundida de la etapa a) durante de 1 a 30 horas mientras que se aumenta la temperatura y se disminuye la presión desde las condiciones de reacción iniciales de una temperatura de 180 a 250ºC y una presión de 50 a 450 Torr hasta las condiciones de reacción finales de una temperatura de 270 a 350ºC y una presión de 0,001 a 20 Torr; y

c) calentar el producto de reacción de la etapa b) a una temperatura de 270 a 350ºC durante de 1 a 25 horas.

En una forma de realización, la etapa c) se lleva a cabo preferentemente de manera que la tasa de aumento de la viscosidad representada por la fórmula 1 es inferior al 10 por ciento (%):

Fórmula 1

$$\textit{Tasa de aumento de la viscosidad (\%)} = \frac{\textit{viscosidad del producto de reacción de la etapa c)}}{\textit{viscosidad del producto de reacción de la etapa b)}} \; X\ 100$$

La composición incluye 100 partes en peso del azufre sólido, de 500 a 10.000 partes en peso de los compuestos de arilo yodados y de 1 a 30 partes en peso de un terminador de la polimerización con respecto a 100 partes en peso del azufre sólido.

Preferentemente, el terminador de la polimerización es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de monoyodoarilo, benzotiazol, benzotiazol-sulfenamida, tiuram y ditiocarbamato.

Además, la presente invención proporciona una resina de poli(sulfuro de arileno) que se prepara mediante un procedimiento según una cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 8, y presenta una temperatura de fusión (Tf) de 230 a 290ºC, y luminosidad, temperatura de fusión y viscosidad de fundido que satisfacen la fórmula 2:

Fórmula 2

$$\text{Col - L} \geq -0{,}55 \text{ x } (T_f + 2{,}7 \log_{10} \frac{MV}{900}) + 197$$

En la presente memoria, Col-L es la luminosidad definida por el modelo de color CIE lab, Tf es la temperatura de fusión indicada mediante la escala de temperatura de Celsius (ºC) y MV es la viscosidad de fundido definida en poises.

La presente invención se describe a continuación con mayor detalle.

Al estudiar un procedimiento de mejora de la luminosidad o el color de la resina de PAS, en el contexto de la presente invención se descubre que en el procedimiento de preparación la resina de PAS a partir de azufre sólido y compuestos de arilo yodados, compuestos volátiles incluyendo yodo molecular fueron la causa principal de oscurecimiento del color de la resina de PAS, y por tanto una etapa de calentamiento a alta temperatura tras la etapa de polimerización eliminó los compuestos volátiles. Además, se descubrió que para impedir un aumento del peso molecular de PAS en la etapa de calentamiento, se añadió un terminador de la polimerización a una mezcla que iba a polimerizarse. Por tanto, se logró una mejora en la luminosidad tal como se define mediante el modelo de color CIE lab mientras que se minimizó la disminución de otras propiedades de la resina de PAS.

El procedimiento de preparación de resina de PAS incluye las etapas de:

a) fundir y mezclar una composición que incluye azufre sólido, compuestos de arilo yodados y un terminador de la polimerización;

b) polimerizar la mezcla fundida de la etapa a) durante de 1 a 30 horas mientras que se aumenta la temperatura y se disminuye la presión desde las condiciones de reacción iniciales de una temperatura de 180 a 250ºC y una presión de 50 a 450 Torr hasta las condiciones de reacción finales de una temperatura de 270 a 350ºC y una presión de 0,001 a 20 Torr; y

c) calentar el producto de reacción de la etapa b) a una temperatura de 270 a 350ºC durante de 1 a 25 horas.

En la presente invención, el procedimiento incluye una etapa de a) fundir y mezclar una composición que incluye azufre sólido, compuestos de arilo yodados y un terminador de la polimerización.

Los compuestos de azufre y compuestos de arilo yodados utilizados en la etapa a) no están limitados particularmente, y pueden ser compuestos que el experto en la materia puede seleccionar y utilizar.

Preferentemente, sale azufre (S) de ciclooctaazufre (S8) a temperatura ambiente y los compuestos de azufre pueden ser cualquier compuesto de azufre siempre que esté en forma sólida o líquida a temperatura ambiente.

Los compuestos de arilo yodados incluyen al menos uno seleccionado de diyodobenceno (DIB), diyodonaftaleno, diyodobifenilo, diyodobisfenol y diyodobenzofenona. Los derivados de compuestos de arilo yodados también se utilizan uniendo un grupo alquilo o grupo sulfona, o incluyendo oxígeno o nitrógeno. Dependiendo de la posición de los átomos de yodo en los compuestos de arilo yodados, se clasifican diferentes isómeros, y los ejemplos preferibles de estos isómeros son compuestos tales como p-diyodobenceno (pDIB), 2,6-diyodonaftaleno y p,p'-diyodobifenilo, en los que existen átomos de yodo simétricamente en ambos extremos de los compuestos de arilo.

La cantidad de compuesto de arilo yodado es de 500 a 10.000 partes en peso basado en 100 partes en peso de azufre. La cantidad se determina considerando la generación de enlaces disulfuro.

El terminador de la polimerización está contenido en una cantidad de 1 a 30 partes en peso basado en 100 partes en peso de azufre. Es decir, la cantidad se determina preferentemente para lograr las propiedades térmicas mínimas de la resina de PAS y una luminosidad mejorada con un coste razonable.

El terminador de la polimerización contenido en la composición de la etapa a) se utiliza para controlar el peso molecular de la resina de PAS, e impide particularmente que el peso molecular aumente por encima de un intervalo adecuado. Si el peso molecular de la resina de PAS es excesivamente alto, impone demasiada carga sobre un reactor y hace que el procesamiento de la resina sea difícil.

El terminador de la polimerización a modo del ejemplo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de monoyodoarilo, benzotiazol, benzotiazol-sulfenamida, tiuram y ditiocarbamato.

Más preferentemente, el terminador de la polimerización es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en yodobifenilo, yodofenol, yodoanilina, yodobenzofenona, 2-mercaptobenzotiazol, 2,2'-ditiobisbenzotiazol, N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, 2-morfolinotiobenzotiazol, N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetrametiltiuram, dimetilditiocarbamato de zinc y dietilditiocarbamato de zinc.

La composición de la etapa a) incluye además al menos un catalizador de polimerización. Los presentes inventores encontraron que los nitrocompuestos eran una causa principal del oscurecimiento del color de la resina de PAS y que, a pesar de que los nitrocompuestos se utilizaron en una cantidad mucho menor, se lograron propiedades térmicas iguales o mejores y una luminosidad mejorada utilizando el terminador de la polimerización que contiene azufre.

El catalizador de polimerización puede ser, en general, cualquier derivado de nitrobenceno. Preferentemente, se utiliza un catalizador de polimerización seleccionado del grupo que consiste en 1,3-diyodo-4-nitrobenceno (mDINB), 1-yodo-4-nitrobenceno, 2,6-diyodo-4-nitrofenol y 2,6-diyodo-4-nitrobenceno.

El catalizador de polimerización está contenido en de 0,01 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del azufre sólido, considerando un grado de mejora en la reacción de polimerización, y el coste.

La composición en la etapa a) se calienta para fundir todos los componentes y se mezcla de manera homogénea.

En la siguiente etapa, el procedimiento incluye la etapa b) de polimerización de la mezcla fundida de la etapa a).

Las condiciones de reacción de la polimerización no están limitadas particularmente porque dependen de la productividad y estructura del reactor, y un experto en la materia las conoce. Un experto en la materia puede seleccionar las condiciones de reacción considerando las condiciones de procedimiento.

La polimerización de la mezcla fundida de la etapa a) se realiza durante de 1 a 30 horas mientras que se aumenta la temperatura y se disminuye la presión desde las condiciones de reacción iniciales de una temperatura de 180 a 250ºC y una presión de 50 a 450 Torr hasta las condiciones de reacción finales de una temperatura de 270 a 350ºC y una presión de 0,001 a 20 Torr. Preferentemente, las condiciones de reacción iniciales se fijan a una temperatura de 180ºC o superior y a una presión de 450 Torr o inferior considerando la velocidad de reacción, y las condiciones de reacción finales se ajustan a una temperatura de 350ºC o inferior y a una presión de 450 Torr o inferior considerando la pirólisis del polímero.

En la etapa b), la polimerización se realiza durante de 2 a 20 horas, y más preferentemente durante de 3 a 15 horas, mientras que se aumenta la temperatura y se disminuye la presión desde las condiciones de reacción iniciales de una temperatura de 190 a 240ºC y más preferentemente de 200 a 240ºC y una presión de 80 a 350 Torr y más preferentemente de 90 a 300 Torr hasta las condiciones de reacción finales de una temperatura de 280 a 340ºC y más preferentemente de 290 a 335ºC y una presión de 0,005 a 15 Torr y más preferentemente de 0,01 a 10 Torr.

En la siguiente etapa, el procedimiento incluye una etapa de calentamiento del producto de reacción de la etapa b) a una temperatura de 270 a 350ºC durante de 1 a 25 horas. El calentamiento se lleva a cabo para mejorar la luminosidad eliminando compuestos volátiles tales como yodo molecular.

Las condiciones de reacción de la etapa c) se seleccionan considerando una mejora en la luminosidad y un tiempo y temperatura mínimos para eliminar compuestos volátiles, y son preferentemente una temperatura de 270 a 350ºC durante de 1 a 25 horas, más preferentemente de 285 a 340ºC durante de 1,5 a 20 horas, y lo más preferentemente de 300 a 330ºC durante de 2 a 15 horas.

Cuando se calienta el producto de reacción obtenido de la etapa b), la viscosidad de la resina de PAS aumenta excesivamente, lo que se confirma mediante la medición del aumento de la viscosidad. Es decir, la etapa c) se lleva a cabo de manera que la tasa de aumento de la viscosidad representada por la fórmula 1 es inferior al 10 por ciento (%):

Fórmula 1

$$\text{Tasa de aumento de la viscosidad (\%)} = \frac{\text{viscosidad del producto de reacción de la etapa c)}}{\text{viscosidad del producto de reacción de la etapa b)}} X\ 100$$

Más preferentemente, el calentamiento de la etapa c) se lleva a cabo de manera que el peso molecular de la resina de PAS llegue a ser de 10.000 a 55.000. Para lograr el peso molecular de la resina de PAS, el terminador de la polimerización está contenido, preferentemente a de 1 a 30 partes en peso basado en 100 partes en peso de azufre.

En otra forma de realización, la presente invención proporciona una resina de PAS preparada mediante el procedimiento de la presente invención.

En el procedimiento de preparación de la resina de PAS, se añade la etapa de calentamiento después de la polimerización y se controla el peso molecular del producto añadiendo una cantidad adecuada del terminador de la polimerización. Por tanto, la resina de PAS presenta mejores propiedades térmicas y luminosidad definida por el modelo de color CIE lab.

Dicho de otro modo, debido a que la resina de PAS se prepara mediante el procedimiento de la presente invención, presenta una temperatura de fusión (Tf) de 230 a 290ºC, una luminosidad y una temperatura de fusión y una viscosidad de fundido que satisfacen la fórmula 2:

Fórmula 2

$$\text{Col - L} \geq -0{,}55 \text{ x } (T_f + 2{,}7 \log_{10} \frac{MV}{900}) + 197$$

En la presente memoria, Col-L es la luminosidad definida mediante el modelo de color CIE lab, Tf es la temperatura de fusión indicada mediante la escala de temperatura de Celsius (ºC) y MV es la viscosidad de fundido definida en poises.

En una forma de realización todavía adicional, la presente invención proporciona un artículo de resina fabricado a partir de la resina de poli(sulfuro de arileno), en el que el artículo es un artículo moldeado, una película, una lámina o una fibra.

El artículo se fabrica con una mezcla de i) del 30 al 99,9% en peso de la resina de poli(sulfuro de arileno) y ii) del 0,1 al 70% en peso de una resina de poli(sulfuro de arileno) sintetizada a partir de un sulfuro metálico y un compuesto de arilo diclorado según el procedimiento de Macullum. Además, el artículo se fabrica con una mezcla de i) del 30 al 99,9% en peso de la resina de poli(sulfuro de arileno) y ii) del 0,1 al 70% en peso de una resina de poli(sulfuro de arileno) que se sintetiza a partir de azufre y un compuesto yodoarilo y satisface la fórmula 3:

Fórmula 3

$$\text{Col - L} < -0{,}55 \text{ x } (T_f + 2{,}7 \log_{10} \frac{MV}{900}) + 197$$

En la presente memoria, Col-L es la luminosidad definida mediante el modelo de color CIE lab, Tf es la temperatura de fusión indicada mediante la escala de temperatura de Celsius (ºC) y MV es la viscosidad de fundido definida en poises.

El artículo puede ser un artículo moldeado fabricado mediante moldeo por inyección, moldeo por extrusión y otro procedimiento de moldeo. Los artículos moldeados incluyen artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por extrusión o artículos moldeados por soplado. En el procedimiento de moldeo por inyección, la temperatura del molde es de 30ºC o superior, más preferentemente 60ºC o superior y lo más preferentemente 80ºC o superior en un aspecto relacionado con la cristalización y en cuanto a la deformación de una probeta, la temperatura es de 150ºC o inferior, más preferentemente 140ºC o inferior y lo más preferentemente 130ºC o inferior. El artículo puede aplicarse a piezas de sistemas eléctricos y electrónicos, arquitectura, automóviles, máquinas y artículos para el uso diario.

Las películas o láminas son películas o láminas no estiradas, películas o láminas orientadas monoaxialmente y películas o láminas orientadas biaxialmente. Las fibras son fibra no estirada, fibra estirada, fibra superestirada, etc. y pueden utilizarse para materiales textiles tejidos, materiales textiles de punto, materiales textiles no tejidos tales como material no tejido hilado, material ablandado por soplado, y fibra cortada, cuerda y red.

La resina de PAS de la presente invención se procesa además mediante combinación con la resina de PAS producida según el procedimiento de Macullum para adoptar la propiedad de cristalización rápida. Alternativamente, la resina de PAS de la presente invención se procesa además mediante combinación con una resina de PAS sintetizada a partir de compuestos de yodo según procedimientos de preparación distintos de los de la presente invención, adoptando de ese modo las ventajas de cristalización rápida y alta luminosidad de la resina de PAS de la presente invención.

La presente invención se explica además con mayor detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, estos ejemplos no deben interpretarse como limitativos del alcance de la presente invención de ninguna manera.

A. Preparación de resina de poli(sulfuro de arileno) sin catalizador de polimerización

Ejemplo comparativo 1

Se fundió una mezcla de 300,0 g de p-diyodobenceno (pDIB) y 29,15 g de azufre sólido a 180ºC.

Se polimerizó la mezcla fundida durante 8 horas en total para producir resina de PAS tal como sigue: a 220ºC y 350 Torr durante 1 hora; a 230ºC y 200 Torr durante 2 horas; a 250ºC y 120 Torr durante 1 hora; a 60 Torr durante 1 hora; a 280ºC durante 1 hora; a 10 Torr durante 1 hora; y a 300ºC y 1 Torr o inferior durante 1 hora.

Ejemplo comparativo 2

Se produjo la resina de PAS sustancialmente mediante el mismo procedimiento del ejemplo comparativo 1, excepto que se añadieron a la mezcla 1,48 g de 4-yodobifenilo como terminador de la polimerización.

Ejemplo 1

Se produjo la resina de PAS sustancialmente mediante el mismo procedimiento del ejemplo comparativo 2, excepto que se calentó adicionalmente el producto de polimerización a 300ºC durante 3 horas.

Ejemplo 2

Se produjo la resina de PAS sustancialmente mediante el mismo procedimiento del ejemplo comparativo 2, excepto que se calentó adicionalmente el producto de polimerización a 300ºC durante 12 horas.

Ejemplo 3

Se produjo la resina de PAS sustancialmente mediante el mismo procedimiento del ejemplo comparativo 2, excepto que se calentó adicionalmente el producto de polimerización a 320ºC durante 2 horas.

Ejemplo 4

Se produjo la resina de PAS sustancialmente mediante el mismo procedimiento del ejemplo 3, excepto que se calentó adicionalmente el producto de polimerización a 320ºC durante 6 horas.

Ejemplo de prueba 1

Se midieron la viscosidad de fundido (MV), temperatura de fusión (Tf) y luminosidad (Col-L) de resina de PAS obtenidas mediante los ejemplos comparativos 1 y 2 y los ejemplos 1 a 4 y se muestran en la tabla 1.

Se midió la viscosidad de fundido con a viscosímetro de disco rotatorio a 300ºC, se midió la temperatura de fusión con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) y se realizó el análisis del color granulando el polímero obtenido y la probeta con un tamaño de aproximadamente 100 ea/g, cristalizando a 170ºC durante 1 hora y midiendo la luminosidad definida mediante el modelo de color CIE lab con un colorímetro. Se calculó la luminosidad según una escala Hunter L,a,b basada en color definida por la Comisión Internacional de la Iluminación (CIE) como norma internacional y se describen específicamente la definición y disposición en las normas E 308 y E 1347 de la ASTM.

[Tabla 1]

Clasificación	Temperatura de fusión(ºC)	Luminosidad (Col-L)	Viscosidad del fundido (MV)
Ejemplo comparativo 1	230,1	66,7	1030
Ejemplo comparativo 2	233,1	68,0	970
Ejemplo 1	232,6	70,1	906
Ejemplo 2	232,3	72,2	1170
Ejemplo 3	232,0	72,3	1006
Ejemplo 4	231,4	74,0	1730

Tal como se muestra en la tabla 1, los ejemplos 1 a 4 que adoptaron la etapa de calentamiento adicional tras la etapa de polimerización mostraron polímeros con temperaturas de fusión similares y luminosidad mejorada en comparación con los de los ejemplos comparativos1 y 2.

B. Preparación de resina de poli(sulfuro de arileno) con catalizador de polimerización

Ejemplo comparativo 3

Se produjo la resina de PAS sustancialmente mediante el mismo procedimiento del ejemplo comparativo 1, excepto que se añadieron a la mezcla que iba a polimerizarse 10,30 g de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno, (mDINB) como catalizador de polimerización.

Ejemplo comparativo 4

Se produjo la resina de PAS sustancialmente mediante el mismo procedimiento del ejemplo comparativo 3,

excepto que se añadieron a la mezcla 0,88 g de 2,2'-ditiobisbenzotiazol (MBTS) como terminador de la polimerización.

Ejemplo 5

Se produjo la resina de PAS sustancialmente mediante el mismo procedimiento del ejemplo comparativo 4, excepto que se calentó adicionalmente el producto de polimerización a 300ºC durante 3 horas.

Ejemplo comparativo 5

Se produjo la resina de PAS sustancialmente mediante el mismo procedimiento del ejemplo comparativo 4, excepto que se calentó adicionalmente el producto de polimerización a 300ºC durante 30 minutos.

Ejemplo comparativo 6

Se produjo la resina de PAS sustancialmente mediante el mismo procedimiento del ejemplo comparativo 3, excepto que se añadieron a la mezcla 1,10 g de 2,2'-ditiobisbenzotiazol (MBTS) como terminador de la polimerización.

Ejemplo 6

Se produjo la resina de PAS sustancialmente mediante el mismo procedimiento del ejemplo comparativo 6, excepto que se calentó adicionalmente el producto de polimerización a 300ºC durante 3 horas.

Ejemplo 7

Se produjo la resina de PAS sustancialmente mediante el mismo procedimiento del ejemplo comparativo 6, excepto que se calentó adicionalmente el producto de polimerización a 300ºC durante 7 horas.

Ejemplo 8

Se produjo la resina de PAS sustancialmente mediante el mismo procedimiento del ejemplo comparativo 6, excepto que se calentó adicionalmente el producto de polimerización a 300ºC durante 12 horas.

Ejemplo comparativo 7

Se produjo la resina de PAS sustancialmente mediante el mismo procedimiento del ejemplo comparativo 4, excepto que se calentó adicionalmente el producto de polimerización a 300ºC durante 15 minutos.

Ejemplo de prueba 2

Según sustancialmente el mismo procedimiento del ejemplo de prueba 1, se midieron la viscosidad de fundido (MV), temperatura de fusión (Tf) y luminosidad (Col-L) de la resina de PAS obtenida mediante los ejemplos comparativos 3 a 7 y los ejemplos 5 a 8 y se muestran en la tabla 2.

[Tabla 2]

Clasificación	Temperatura de fusión(ºC)	Luminosidad (Col-L)	Viscosidad del fundido (MV)
Ejemplo comparativo 3	254,6	47,9	1019
Ejemplo comparativo 4	265,7	48,3	995
Ejemplo 5	265,6	50,9	1024
Ejemplo comparativo 5	266,3	46,0	381
Ejemplo comparativo 6	266,8	48,9	963
Ejemplo 6	265,0	51,8	1011
Ejemplo 7	264,9	54,4	940
Ejemplo 8	264,3	55,2	1590
Ejemplo comparativo 7	266,8	45,3	192

Tal como se muestra en la tabla 2, el polímero obtenido a partir del ejemplo comparativo 3 que incluye además el catalizador de polimerización, y los polímeros obtenidos a partir de los ejemplos comparativos 4 y 5 que incluyen además el terminador de la polimerización mostraron una propiedad térmica mejorada (temperatura de fusión) y una luminosidad deteriorada, en comparación con los del ejemplo comparativo 1.

Además, los ejemplos 5 a 8 que adoptaron la etapa de calentamiento adicional tras la etapa de polimerización

mostraron los polímeros con temperaturas de fusión similares y luminosidad mejorada en comparación con los de los ejemplos comparativos 3 a 7.

C. Producción de producto moldeado por inyección

Ejemplo 9

Se produjo una probeta a partir de 1 kg de resina de PAS del ejemplo 8 con un instrumento de tipo catapulta (ENGEL ES75P) y se llevó a cabo un ensayo de propiedades de tracción según la norma ASTM D638. En el procedimiento, la temperatura del cilindro fue de 270ºC, 300ºC y 300ºC en orden desde la abertura de alimentación y la temperatura de la boquilla fue de 310ºC. Como resultado, la resistencia a la tracción fue de 11.000 psi, los módulos de tracción fueron de 830.000 psi y el alargamiento a la rotura fue del 1,2%, lo que satisface las propiedades de la resina de PAS.

Ejemplo comparativo 8

Se produjo una probeta a partir de 3 kg de resina de PAS del ejemplo comparativo 3 según sustancialmente el mismo procedimiento que el del ejemplo 9.

Ejemplo comparativo 9

Según sustancialmente el mismo procedimiento que el del ejemplo 9, se produjo una probeta a partir de 3 kg de resina Ryton que estaba disponible comercialmente y un PPS representativo obtenido mediante el procedimiento de Macullum.

Ejemplo 10

Según sustancialmente el mismo procedimiento que el del ejemplo 9, se produjo una probeta a partir de una combinación en seco de 2,85 kg de la resina de PAS del ejemplo 8 y 0,15 kg de la resina de PAS del ejemplo comparativo 3.

Ejemplo 11

Según sustancialmente el mismo procedimiento que el del ejemplo 9, se produjo una probeta a partir de una combinación en seco de 2,7 kg de la resina de PAS del ejemplo 8 y 0,3 kg de la resina de PAS del ejemplo comparativo 3.

Ejemplo 12

Según sustancialmente el mismo procedimiento que el del ejemplo 9, se produjo una probeta a partir de una combinación en seco de 1,5 kg de la resina de PAS del ejemplo 8 y 1,5 kg de la resina de PAS del ejemplo comparativo 3.

Ejemplo 13

Según sustancialmente el mismo procedimiento que el del ejemplo 9, se produjo una probeta a partir de una combinación en seco de 2,85 kg de la resina de PAS del ejemplo 8 y 0,15 kg de la resina Ryton del ejemplo comparativo 9.

Ejemplo 14

Según sustancialmente el mismo procedimiento que el del ejemplo 9, se produjo una probeta a partir de una combinación en seco de 2,7 kg de la resina de PAS del ejemplo 8 y 0,3 kg de la resina Ryton del ejemplo comparativo 9.

Ejemplo 15

Según sustancialmente el mismo procedimiento que el del ejemplo 9, se produjo una probeta a partir de una combinación en seco de 1,5 kg de la resina de PAS del ejemplo 8 y 1,5 kg de la resina Ryton del ejemplo comparativo 9.

Ejemplo de prueba 3

Se midieron la temperatura de fusión (Tf), luminosidad (Col-L), temperatura de cristalización en frío (Tcc) y cristalinidad de las probetas de PAS obtenidas mediante los ejemplos comparativos 8 a 9 y los ejemplos 9 a 15 y se muestran en la tabla 3.

Se midieron la temperatura de fusión y temperatura de cristalización en frío con un calorímetro diferencial de barrido y se realizó un análisis del color granulando el polímero obtenido y la probeta con un tamaño de aproximadamente 100 ea/g, cristalizando a 170ºC, durante 1 hora y midiendo la luminosidad definida mediante el modelo de color CIE lab con un colorímetro. Se calculó la luminosidad según una escala Hunter L,a,b basada en color definida por la Comisión Internacional de la Iluminación (CIE) como norma internacional y se describen la definición y disposición específicamente en las normas E 308 y E 1347 de la ASTM.

Se midió la densidad de la probeta con una columna de gradiente de densidad, y luego se calculó mediante la siguiente fórmula para obtener la cristalinidad:

$$X_{c,V}\ (\%) = \frac{d - d_c}{d_a - d_c}\ x\,100$$

en la que $X_{c,V}$ es la tasa de cristalinidad de la probeta;

d es la densidad de la probeta;

d_c es la densidad teórica de la resina de PAS en forma cristalina completa; y

d_a es la densidad de resina de PAS en forma amorfa completa.

La resina de PPS presenta una d_c de 1,439 y una d_a de 1,320.

[Tabla 3]

Clasificación	Resina (cantidad utilizada)		Tf (ºC)	Tcc (ºC)	Col-L	Cristalinidad (v/v %)
Ejemplo 9	Ejemplo 8 (3 kg)		265,0	185,6	54,9	28,5
Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 3 (3 kg)		254,2	170,8	47,1	14,1
Ejemplo comparativo 9	Resina Ryton (3 kg)		277,1	243,2	32,4	37,3
Ejemplo 10	Ejemplo 8 (2,85 kg)	Ejemplo comparativo 3 (0,05 kg)	264,4	184,9	54,7	28,6
Ejemplo 11	Ejemplo 8 (2,7 kg)	Ejemplo comparativo 3 (0,3 kg)	263,5	184,1	54,2	27,6
Ejemplo 12	Ejemplo 8 (1,5 kg)	Ejemplo comparativo 3 (1,5 kg)	258,7	178,2	51,6	19,4
Ejemplo 13	Ejemplo 8 (2,85kq)	Resina Ryton (0,15 kg)	274,3	234,6	53,5	34,7
Ejemplo 14	Ejemplo 8 (2,7 kg)	Resina Ryton (0,3 kg)	276,8	240,5	52,4	36,8
Ejemplo 15	Ejemplo 8 (1,5 kg).	Resina Ryton (1,5 kg)	277,0	242,4	43,2	36,8

Cuando se compararon los artículos moldeados por inyección del ejemplo 9 y los ejemplos comparativos 8 a 9 con los artículos moldeados por inyección de los ejemplos 10 a 12 y los ejemplos 13 a 15 empezando por la combinación en seco, los artículos de los ejemplos 10 a 12 mostraron una luminosidad mejorada del ejemplo 8, y los artículos de los ejemplos 13 a 15 representaban una tasa cristalina muy alta y una cristalinidad aumentada.

Tal como se describe anteriormente, el procedimiento de resina de poli(sulfuro de arileno) incluye además una etapa de calentamiento del producto polimerizado a alta temperatura tras la etapa de polimerización y utiliza el terminador de la polimerización en una cantidad adecuada para controlar el peso molecular del poli(sulfuro de arileno), produciendo de ese modo resina de PAS con propiedades térmicas y luminosidad excelentes.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) que comprende las etapas de:

a) fundir y mezclar una composición que comprende azufre sólido, compuestos de arilo yodados y un terminador de polimerización;

b) polimerizar la mezcla fundida de la etapa a) durante 1 a 30 horas mientras aumenta la temperatura y disminuye la presión desde las condiciones de reacción iniciales de una temperatura de 180 a 250ºC y una presión de 50 a 450 Torr hasta las condiciones de reacción finales de una temperatura de 270 a 350ºC y una presión de 0,001 a 20 Torr; y

c) calentar el producto de reacción de la etapa b) a una temperatura de 270 a 350ºC durante 1 a 25 horas.

2. Procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 1, en el que la etapa c) se lleva a cabo de manera que la tasa de aumento de la viscosidad representada por la fórmula 1 es inferior a 10 por ciento (%):

Fórmula 1

$$\textit{Tasa de aumento de la viscosidad (\%)} = \frac{\textit{viscosidad del producto de reacción de la etapa c)}}{\textit{viscosidad del producto de reacción de la etapa b)}} \textit{ X 100}$$

3. Procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 2, en el que el calentamiento en la etapa c) se realiza a de 285ºC a 340ºC durante 1,5 a 20 horas.

4. Procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 1, en el que la composición comprende 100 partes en peso del azufre sólido, 500 a 10.000 partes en peso de los compuestos de arilo yodados y 1 a 30 partes en peso del terminador de polimerización con respecto a 100 partes en peso del azufre sólido.

5. Procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 1, en el que el terminador de polimerización es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste en un compuesto de monoyodoarilo, benzotiazol, benzotiazolsulfenamida, tiuram y ditiocarbamato.

6. Procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 5, en el que el terminador de polimerización es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste en yodobifenilo, yodofenol, yodoanilina, yodobenzofenona, 2-mercaptobenzotiazol, 2,2'-ditiobisbenzotiazol, N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, 2-morfolinotiobenzotiazol, N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetrametiltiuram, dimetilditiocarbamato de cinc y dietilditiocarbamato de cinc.

7. Procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 1, en el que la composición comprende además por lo menos un catalizador de polimerización seleccionado de entre el grupo que consiste en 1,3-diyodo-4-nitrobenceno (mDINB), 1-yodo-4-nitrobenceno, 2,6-diyodo-4-nitrofenol y 2,6-diyodo-4-nitrobenceno.

8. Procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 7, en el que el catalizador de polimerización está contenido en 0,01 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del azufre sólido.

9. Resina de poli(sulfuro de arileno) que se prepara mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y presenta una temperatura de fusión (Tf) de 230 a 290ºC y una luminosidad, una temperatura de fusión y una viscosidad de fundido que cumplen la fórmula 2:

Fórmula 2

$$\text{Col - L} \geq -0{,}55 \text{ x } (T_f + 2{,}7 \log_{10} \frac{MV}{900}) + 197$$

en la que Col-L es una luminosidad definida mediante el modelo de color CIE lab, Tf es una temperatura de fusión indicada mediante la escala de temperatura Celsius (ºC) y MV es una viscosidad de fundido definida como poise,

en la que la viscosidad de fundido se mide con un viscosímetro de disco rotatorio a 300ºC y la temperatura de fusión se mide con un calorímetro diferencial de barrido (DSC).

10. Artículo de resina fabricado a partir de la resina de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 9.

11. Artículo de resina según la reivindicación 10, en el que el artículo es un artículo moldeado, una película, una lámina o una fibra.

12. Artículo de resina según la reivindicación 10, en el que el artículo se fabrica con una mezcla de i) 30 a 99,9% en peso de la resina de poli(sulfuro de arileno) e ii) 0,1 a 70% en peso de una resina de poli(sulfuro de arileno) que se sintetiza a partir de un sulfuro metálico y un compuesto de arilo diclorado según un procedimiento de Macullum.

13. Artículo de resina según la reivindicación 10, en el que el artículo se fabrica con una mezcla de i) 30 a 99,9% en peso de la resina de poli(sulfuro de arileno) e ii) 0,1 a 70% en peso de una resina de poli(sulfuro de arileno) que se sintetiza a partir de azufre y un compuesto de arilo yodado y cumple la fórmula 3:

Fórmula 3

$$\text{Col - L} < -0{,}55 \text{ x } (T_f + 2{,}7 \log_{10} \frac{MV}{900}) + 197$$

en la que Col-L es una luminosidad definida mediante el modelo de color CIE lab, Tf es la temperatura de fusión indicada mediante la escala de temperatura de Celsius (ºC) y MV es una viscosidad de fundido definida como poise.