(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 674 080**

(51) Int. Cl.:

C08G 75/0209 (2006.01)
C08G 75/0231 (2006.01)
C08G 75/0263 (2006.01)
C08G 75/14 (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/KR2008/000049**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **10.07.2008** **WO08082265**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2008** **E 08704589 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018** **EP 2115035**

(54) Título: **Resina de sulfuro de poliarileno con excelente luminosidad y procedimiento de preparación de la misma**

(30) Prioridad:

04.01.2007 KR 20070000966

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.06.2018

(73) Titular/es:

SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
310, Pangyo-ro, Bundang-gu, Seongnam-si
Gyeonggi-do 13494, KR

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 674 080 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

Resina de sulfuro de poliarileno con excelente luminosidad y procedimiento de preparación de la misma

Antecedentes de la invención

(a) Campo de la Invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir sulfuro de poliarileno (PAS) y resina PAS producida a partir del mismo y, más específicamente, a un procedimiento para producir resina PAS con mejores propiedades térmicas y luminosidad que la PAS convencional y la resina PAS producida a partir de la misma.

(b) Descripción de la Técnica Relacionada

La resina PAS es uno de los plásticos de ingeniería representativos y tiene excelentes propiedades físicas, como resistencia al calor, resistencia a los productos químicos, resistencia a las llamas y propiedades de aislamiento eléctrico. La resina PAS se puede utilizar ampliamente para accesorios de ordenador, accesorios para automóviles, revestimientos para piezas que entran en contacto con productos químicos corrosivos y fibras industriales con resistencia química. En la actualidad, solo el sulfuro de polifenileno de resinas PAS está disponible comercialmente.

El procedimiento representativo para preparar resina de PPS es un procedimiento de Macullum, en el que la resina de PPS se sintetiza polimerizando un compuesto de dicloruro aromático y sulfuros en un disolvente orgánico polar y se describe en los documentos US 2,513,188 y US 2,583,941.

(Proceso de Macullum)

Como se ve en el esquema de reacción, el p-diclorobenceno y el sulfuro de sodio se polimerizan en un disolvente orgánico polar tal como N-metilpirrolidona para producir resina de PPS y NaCl como subproducto.

La resina PPS sintetizada en el procedimiento Macullum tiene un rango estrecho de aplicación debido a un peso molecular de 10000 a 40000 y una viscosidad en estado fundida de 300 Pa.s o menor, lo que resulta en aplicaciones restringidas y no se puede aplicar con postratamiento. Es decir, para mejorar la viscosidad en estado fundido de la resina de PPS, la resina de PPS sintetizada se cura adicionalmente a una temperatura inferior a la temperatura de fusión (Tm) de la resina de PPS. La viscosidad en estado fundido de la oxidación de la resina de PPS aumenta debido a la oxidación, la reticulación y la extensión de la cadena polimérica en la etapa de curado.

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

Ha habido muchas sugerencias para resolver tales problemas, y éstas incluyen una composición y un procedimiento para preparar la resina de PPS descritos en los documentos US 4,746,758 y US 4,786,713. En la composición y el procedimiento, los compuestos de diyodo-arilo y el azufre sólido en lugar de los compuestos de dicloruro y sulfuros se polimerizan calentándose directamente 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, seguida de polimerización de los compuestos de diyodo-arilo con azufre sólido sobre un catalizador de compuesto nitro para producir resina de PAS. El yodo generado en el gas formado en el procedimiento se recupera y se reutiliza para el procedimiento de yodación. El yodo es sustancialmente un catalizador.

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

La resina PAS obtenida en el procedimiento tiene un peso molecular mayor que la del procedimiento Macullum, y por lo tanto no necesita ser curado.

Sin embargo, la composición y el procedimiento para preparar resina PAS tienen algunos problemas como sigue. En primer lugar, dado que las moléculas residuales de yodo son corrosivas, incluso una pequeña cantidad de yodo restante en la resina PAS final puede causar problemas en las máquinas de fabricación, y el color oscuro del yodo hace que la resina PAS resultante se vuelva oscura. En segundo lugar, dado que se usa azufre sólido en el procedimiento de polimerización, los enlaces disulfuro incluidos en la resina PAS deterioran las propiedades térmicas de la resina. En tercer lugar, el hecho de no usar el catalizador de compuesto nitro hace que la resina sea ligera, pero deteriora las propiedades térmicas en comparación con el uso de un catalizador, debido a un aumento en el contenido del enlace disulfuro.

Sumario de la invención

Para resolver los problemas de la técnica convencional, un objeto de la presente invención es proporcionar un sulfuro de poliarileno con propiedades térmicas y un color (luminosidad) mejorados.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar la resina PAS.

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

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Estos y otros objetos de la invención se comprenderán más completamente a partir de la siguiente descripción de la invención, los dibujos a los que se hace referencia adjuntos, y las reivindicaciones adjuntas a la misma.

La presente invención se refiere a un sulfuro de poliarileno que se prepara a partir de una composición que comprende 100 partes en peso de azufre sólido, 500 a 10000 partes en peso de compuestos de arilo yodados y 0,03 a 30 partes en peso de un terminador de polimerización que contiene azufre, respecto a 100 partes en peso del azufre sólido, y tiene una temperatura de fusión (Tm) de 255 a 285 °C y una luminosidad de 40 o superior según lo define el modelo de color CIE Lab, en el que el terminador de polimerización que contiene azufre es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 2-mercaptobenzotiazol, N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, 2-morfolinotiobenzotiazol, N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetrametiltiuram, dimetilditiocarbamato de zinc, y ditiocarbamato de zinc y la temperatura de fusión se midió con un Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC). Además, la presente invención proporciona un procedimiento de preparación de sulfuros de poliarileno que tienen una luminosidad de 40 o superior tal como se define en el modelo de color CIE Lab, que incluye los pasos de:

a) fundir y mezclar una composición que incluye 100 partes en peso del azufre sólido, 500 a 10000 partes en peso de los compuestos de arilo yodados, y 0,03 a 30 partes en peso del terminador de polimerización que contiene azufre, con respecto a 100 partes en peso del azufre sólido; y b) polimerizar la mezcla fundida de la etapa a) durante 1 a 30 horas mientras se aumenta la temperatura y se disminuye la presión de las condiciones de reacción iniciales de una temperatura de 180 a 250 ºC y una presión de 6666,12 a 59995.1 Pa a las condiciones de reacción final de una temperatura 270 a 350 ºC y una presión de 133,32 a 2666,45 Pa, en donde el terminador de polimerización que contiene azufre es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 2-mercaptobenzotiazol, N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, 2-morfolinotiobenzotiazol, N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetrametiltiuram, dimetilditiocarbamato de zinc y dietilditiocarbamato de zinc.

La presente invención se describirá ahora con más detalle. Mientras se estudiaba un procedimiento de mejora de luminosidad o color de la resina PAS, los presentes inventores descubrieron que en el procedimiento de preparación de la resina PAS a partir de azufre sólido y compuestos de arilo yodados, el compuesto nitro como catalizador de polimerización era la causa principal de oscurecimiento del color de resina PAS, y por lo tanto un catalizador y aditivos adecuados fueron diseñados y añadidos a una composición para resina PAS, dando como resultado una mejora en la luminosidad según lo definido por el modelo de color CIE Lab mientras minimiza una disminución de otras propiedades de la resina PAS.

En la presente invención, la resina PAS se prepara a partir de una composición que incluye azufre sólido, compuestos de arilo yodados y un terminador de polimerización que contiene azufre. Los compuestos de azufre y los compuestos de arilo yodados utilizados en la etapa a) no están particularmente limitados, y pueden ser compuestos que pueden seleccionarse y usarse por los expertos en la técnica.

Preferiblemente, el azufre (S) sale del ciclooctasulfuro (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 entre diyodobenceno (DIB), diyodonaftaleno, diyodobifenilo, diyodobisfenol y diyodobenzofenona. Los derivados de los compuestos de arilo yodados también se utilizan al unir un grupo alquilo o un grupo sulfona, o al incluir 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-diyodo naftaleno y p, p'-diyodobifenilo, donde los átomos de yodo existen simétricamente en ambos extremos de los compuestos de arilo.

La cantidad de compuesto de arilo yodado es de 500 a 10000 partes en peso con base en 100 partes en peso de azufre. La cantidad se determina teniendo en cuenta la generación de enlaces disulfuro.

El terminador de polimerización que contiene azufre está contenido en una cantidad de 0,03 a 30 partes en peso con base en 100 partes en peso de azufre.

Es decir, la cantidad se determina preferiblemente para lograr la propiedad térmica mínima de la resina PAS y una luminosidad mejorada con un coste razonable.

El terminador de polimerización contiene un grupo atómico de nitrógeno-carbono-azufre en orden y es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 2-mercaptobenzotiazol, N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, 2-morfolinotiobenzotiazol, N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, tetrametiltiuram monosulfuro tetrametiltiuram disulfuro, dimetilditiocarbamato de zinc, y dietilditiocarbamato de zinc.

La composición incluye además compuestos nitro como un catalizador de polimerización. Los presentes inventores encontraron que los nitrocompuestos eran una causa principal del oscurecimiento del color de la resina PAS, y que a pesar de que los compuestos nitro se usaban en una cantidad mucho menor, se lograba una propiedad térmica igual o mejor y una luminosidad mejorada utilizando el terminador de polimerización que contiene azufre.

El catalizador de polimerización puede ser generalmente cualquier derivado de nitrobenceno. Preferiblemente, se usa 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 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 el paso a) se calienta para fundir todos los componentes y se mezcla homogéneamente.

En el paso siguiente, el procedimiento incluye el paso b) de polimizar la mezcla fundida en el paso a).

Las condiciones de reacción de la polimerización no están particularmente limitadas porque dependen de la estructura del reactor y la productividad, y son conocidas por un experto en la técnica. Las condiciones de reacción pueden ser seleccionadas por un experto en la técnica en consideración de las condiciones del procedimiento.

La polimerización de la mezcla fundida de la etapa a) se realiza durante 1 a 30 horas mientras se aumenta la temperatura y se disminuye la presión de las condiciones de reacción iniciales de una temperatura de 180 a 250 °C y una presión de 6666,12 a 59995,1 Pa a las condiciones de reacción finales de una temperatura de 270 a 350 °C y una presión de 133,32 a 2666,45 Pa. Preferiblemente, las condiciones de reacción iniciales se establecen a una temperatura de 180 °C o superior y una presión de 59995,1 Pa o inferior en consideración de la velocidad de reacción, y las condiciones de reacción finales se establecen a una temperatura de 350 °C o inferior y una presión de 2666,45 Pa o inferior en consideración de la pirolisis del polímero.

Debido a que la resina PAS se prepara a partir de la composición, tiene mejores propiedades térmicas y luminosidad definidas por el modelo de color CIE Lab. En otras palabras, la resina PAS tiene una temperatura de fusión (Tm) de 255 a 285 °C y una luminosidad de 40 o superior como se define por el modelo de color CIE Lab, y más preferiblemente una temperatura de fusión (Tm) de 260 a 283 °C y luminosidad de 40 a 70. La luminosidad se calculó de acuerdo con Hunter L, a, b sobre la base del color definido por la International Commission on Illumination (CIE) como estándar internacional, y la definición y disposición se describen específicamente en los ítems E 308 y E 1347 de ASTM.

En otra realización más, la presente invención proporciona un artículo de resina fabricado a partir de la resina de poli(sulfuro de arileno), donde el artículo es un artículo moldeado, una película, una lámina o una fibra.

El artículo se fabrica con una mezcla de i) 30 a 99,9 % en peso de la resina de sulfuro de poliarileno, y ii) 0,1 a 70 % en peso de una resina de sulfuro de poliarileno 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) 30 a 99,9 % en peso de resina de sulfuro de poliarileno, y ii) 0,1 a 70 % en peso de una resina de sulfuro de poliarileno que se sintetiza a partir de azufre y un compuesto de arilo yodado y tiene una temperatura de fusión (Tm) de 200 a menos de 255 °C, y luminosidad inferior a 40 según lo definido por el modelo de color CIE Lab.

El artículo puede ser un artículo moldeado fabricado mediante moldeo por inyección, moldeo por extrusión y otros procedimientos 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 30 °C o superior, más preferiblemente 60 °C o superior, y lo más preferiblemente 80 °C o más en un aspecto de cristalización, y en términos de deformación de una pieza de prueba, la temperatura es 150 °C o inferior, más preferiblemente 140 °C o inferior, y lo más preferiblemente 130 °C o inferior. El artículo se puede aplicar a partes de sistemas eléctricos y electrónicos, arquitectura, automóviles, máquinas y artículos para 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 sin estirar, fibra estirada, fibra superestirada, etc., y se pueden usar para telas tejidas, telas anudadas, telas no tejidas como hilatura, soplado en fundición y grapas, sogas y redes.

La resina PAS de la presente invención se procesa adicionalmente por mezcla con la resina PAS producida de acuerdo con el procedimiento de Macullum para adoptar la propiedad de cristalización rápida. Alternativamente, la resina PAS de la presente invención se procesa adicionalmente mezclando una resina PAS sintetizada a partir de compuestos de yodo de acuerdo con procedimientos de preparación distintos a la presente invención, adoptando así las ventajas de la cristalización rápida y alta luminosidad de la resina PAS de la presente invención.

La presente invención se explica con más detalle con 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 sulfuro de poliarileno sin un 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 180 °C.

La mezcla fundida se polimerizó durante 8 horas en total para producir resina PAS de la siguiente manera: a 220 °C y 46662,8 Pa durante 1 hora; a 230 °C y 26664.5 Pa durante 2 horas; a 250 °C y 15998,7 Pa durante 1 hora; a 7999,34 Pa durante 1 hora; a 280 °C durante 1 hora; a 1333.22 Pa durante 1 hora; y a 300 °C y 133.32 Pa o menos durante 1 hora.

Ejemplo 1

La resina PAS se produjo sustancialmente por el mismo procedimiento del Ejemplo Comparativo 1, excepto que se añadieron 0,96 g de dietilditiocarbamato de zinc (ZDEC) como terminador de polimerización a la mezcla por polimerizar.

Ejemplo 2 (control)

La resina PAS se produjo sustancialmente por el mismo procedimiento del Ejemplo comparativo 1, excepto que se añadieron 0,88 g de 2,2'-ditiobisbenzotiazol (MBTS) como terminador de polimerización a la mezcla por polimerizar.

Ejemplo 3 (control)

La resina PAS se produjo sustancialmente por el mismo procedimiento del Ejemplo Comparativo 1, excepto que se añadieron 1,10 g de MBTS como terminador de polimerización a la mezcla por polimerizar.

Ejemplo de Prueba 1

Se midieron la temperatura de fusión (Tm) y la luminosidad (Col-L) de la resina PAS obtenida por el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos 1 a 3 y se muestran en la Tabla 1.

La temperatura de fusión se midió con un Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC), y el análisis de color se realizó por granulación del polímero obtenido y la pieza de ensayo con un tamaño de aproximadamente 100 ea/g, cristalizando a 170 °C durante 1 hora y midiendo la luminosidad definida por el modelo de color CIE Lab con un colorímetro. La luminosidad se calculó de acuerdo con un Hunter L, a, b sobre la base del color definido por la International Commission on Illumination (CIE) como estándar internacional, y la definición y la disposición se describen específicamente en los artículos E 308 y E 1347 de la ASTM.

[Tabla 1]

Clasificación	Terminador de polimerización (g)	Catalizador de polimerización	Tm (°C)	Luminosidad (Col-L)
Ejemplo comparativo1	-	-	230,1	66,7
Ejemplo 1	ZDEC 0,96 g	-	235,4	46,7
Clasificación	Terminador de polimerización (g)	Catalizador de polimerización	Tm (°C)	Luminosidad (Col-L)
Ejemplo 2	MBTS 0,88 g	-	248,5	49,0
Ejemplo 3	MBTS 1,10 g	-	255,8	48,1
* nota: ZDEC es dietilditiocarbamato de zinc y MBTS es 2,2'-ditiobisbenzotiazol.				

Como se muestra en la Tabla 1, los Ejemplos 1 a 3 que incluyeron adicionalmente el terminador de polimerización que contiene azufre mostraron temperaturas de fusión mejoradas en comparación con el del Ejemplo Comparativo 1.

B. Preparación de resina de sulfuro de poliarileno con un catalizador de polimerización

Ejemplos Comparativos 2 y 3

La resina PAS se produjo mediante sustancialmente el mismo procedimiento del Ejemplo Comparativo 1, excepto que se añadieron 0,30 g y 1,20 g de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno (mDINB) como catalizador de polimerización a la mezcla por polimerizar, respectivamente.

Ejemplos 4 a 7 (control)

La resina PAS se produjo sustancialmente por el mismo procedimiento del Ejemplo Comparativo 1, excepto que se añadieron 0,30 g de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno (mDINB) como catalizador de polimerización y MBTS como terminador de polimerización que contenía azufre a la mezcla por polimerizar en una cantidad de la Tabla 1.

Ejemplo de Prueba 2

De acuerdo sustancialmente con el mismo procedimiento del Ejemplo de Ensayo 1, se midieron la temperatura de fusión (Tm) y la luminosidad (Col-L) de la resina PAS obtenida por los Ejemplos Comparativos 2 y 3 y los Ejemplos 4 a 7 y se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

Clasificación	Terminador de polimerización (g)	Catalizador de polimerización	Tm (°C)	Luminosidad (Col-L)
Ejemplo Comparativo 2	-	mDINB 0,30 g	254,6	47,9
Ejemplo 4	MBTS 0,88 g	mDINB 0,30 g	265,7	48,3
Ejemplo 5	MBTS 1,10 g	mDINB 0,30 g	266,8	48,9
Ejemplo 6	MBTS 2,0 g	mDINB 0,30 g	269,3	48,2
Ejemplo 7	MBTS 4,0 g	mDINB 0,30 g	271,7	48,1
Ejemplo comparativo 3	-	mDINB 1,20 g	268,5	31,3
*Nota: ZDEC es dietilditiocarbamato de zinc, MBTS es 2,2'-ditiobisbenzotiazol, y mDINB es, 3-diyodo-4-nitrobenceno.				

Como se muestra en la Tabla 2, el polímero obtenido de los Ejemplos 4 a 7 mostró una mejora en la temperatura de fusión y luminosidad.

Por otro lado, el polímero del Ejemplo Comparativo 1 tenía una mejor luminosidad que la del Ejemplo Comparativo 2 con la adición del catalizador de polimerización. Del resultado del Ejemplo comparativo 3, a medida que aumentaba la cantidad del catalizador de polimerización, la temperatura de fusión aumentaba, pero la luminosidad empeoraba.

C. Producción de producto moldeado por inyección

Ejemplo 8 (control)

[0049]Se produjo una pieza de prueba a partir de 3 kg de resina PAS del Ejemplo 7 con una catapulta (ENGEL ES75P), y se llevó a cabo una prueba de resistencia a la tracción de acuerdo con ASTM D638. En el procedimiento, la temperatura del cilindro fue de 270 °C, 300 °C y 300 °C en orden desde la abertura de alimentación, y la temperatura de la boquilla fue de 310 °C.

Como resultado, la resistencia a la tracción fue de 81,6 MPa, los módulos de tracción fueron de 5.580 MPa, y el alargamiento a la rotura fue del 1,4 %, lo que satisfizo las propiedades de la resina PAS.

Ejemplo Comparativo 4

Se produjo una pieza de ensayo a partir de 3 kg de resina PAS del Ejemplo Comparativo 2 de acuerdo sustancialmente con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 8.

Ejemplo Comparativo 5

De acuerdo con sustancialmente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 8, se produjo una pieza de prueba a partir de 3 kg de resina Ryton (Chevron-Philips) que estaba disponible comercialmente, y un PPS representativo obtenido mediante el procedimiento Macullum.

Ejemplo 9

De acuerdo con sustancialmente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 8, se produjo una pieza de ensayo a partir de una mezcla seca de 2,85 kg de la resina PAS del Ejemplo 7 y 0,15 kg de la resina PAS del Ejemplo Comparativo 2.

Ejemplo 10 (control)

De acuerdo con sustancialmente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 8, se produjo una pieza de prueba a partir de una mezcla seca de 2,7 kg de la resina PAS del Ejemplo 7 y 0,3 kg de la resina PAS del Ejemplo Comparativo 2.

Ejemplo 11 (control)

De acuerdo con sustancialmente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 8, se produjo una pieza de prueba a partir de una mezcla seca de 1,5 kg de la resina PAS del Ejemplo 7 y 1,5 kg de la resina PAS del Ejemplo Comparativo 3.

Ejemplo 12 (control)

De acuerdo con sustancialmente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 8, se produjo una pieza de prueba a partir de una mezcla seca de 2,85 kg de la resina PAS del Ejemplo 7 y 0,15 kg de la resina Ryton del Ejemplo Comparativo 5.

Ejemplo 13 (control)

De acuerdo con sustancialmente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 8, se produjo una pieza de ensayo a partir de una mezcla seca de 2,7 kg de la resina PAS del Ejemplo 6 y 0,3 kg de la resina Ryton del Ejemplo Comparativo 5.

Ejemplo de prueba 3

De acuerdo con sustancialmente el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Ensayo 1, se midieron la temperatura de fusión (Tm) y la luminosidad (Col-L) de las piezas de prueba PAS obtenidas por los Ejemplos Comparativos 4 a 6 y los Ejemplos 8-13 y se muestran en la Tabla 3.

[Tabla 3]

Clasificación	Tm (°C)	Col-L
Ejemplo 8	271.9	47.6
Ejemplo comparativo 4	254.2	47.1
Ejemplo comparativo 5	277.1	32.4
Ejemplo 9	270.1	47.3
Ejemplo 10	269.8	47.4
Ejemplo 11	264.0	47.3
Ejemplo 12	276.8	47.0
Ejemplo 13	277.0	46.2

Cuando se compararon los artículos moldeados por inyección del Ejemplo 8 y los Ejemplos Comparativos 4 a 5 con los artículos moldeados por inyección de los Ejemplos 9 a 11 y los Ejemplos 12 y 13 a partir de la mezcla seca, los artículos de los Ejemplos 9 a 11 mostraron una temperatura de fusión mejorada del Ejemplo 7 y los artículos de los Ejemplos 12 y 13 representaban una rata y luminosidad cristalina muy elevadas.

Como se describió anteriormente, la resina PAS se prepara a partir de una composición que incluye un terminador de polimerización que contiene azufre y, por lo tanto, tiene excelentes propiedades térmicas y luminosidad.

REIVINDICACIONES

1. Un sulfuro de poliarileno que se prepara a partir de una composición que comprende 100 partes en peso de azufre sólido, 500 a 10000 partes en peso de compuestos de arilo yodados y de 0,03 a 30 partes en peso de un terminador de polimerización que contiene azufre con respecto a 100 partes en peso del azufre sólido, y tiene una temperatura de fusión (Tm) de 255 a 285 °C, y una luminosidad de 40 o más según lo define el modelo de color CIE Lab,

en el que el terminador de polimerización que contiene azufre es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 2-mercaptobenzotiazol, N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, 2-morfolinotiobenzotiazol, N-N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, tetrametiltiuram monosulfuro, tetrametiltiuram disulfuro, dimetilditiocarbamato de zinc y dietilditiocarbamato de zinc, y

la temperatura de fusión se midió con un Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC).

2. El sulfuro de poliarileno según la reivindicación 1, en el que la composición comprende además al menos 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 en una cantidad de 0,01 a 20 partes en peso con base en 100 partes en peso del azufre sólido.

3. Un procedimiento de preparación de un poli(sulfuro de arileno) que tiene una luminosidad de 40 o superior como se define en el modelo de color CIE Lab que comprende los pasos de:

a) fundir y mezclar una composición que comprende 100 partes en peso de azufre sólido, 500 a 10000 partes en peso de compuestos de arilo yodados, y 0,03 a 30 partes en peso de un terminador de polimerización que contiene azufre con respecto a 100 partes en peso del azufre sólido; y

b) polimerizar la mezcla fundida de la etapa a) durante 1 a 30 horas mientras se aumenta la temperatura y se disminuye la presión de las condiciones de reacción iniciales de una temperatura de 180 a 250 °C y una presión de 6666,12 a 59995,1 Pa a las condiciones de reacción finales de una temperatura 270 a 350 °C y una presión de 0,13 a 2666,45 Pa.

en el que el terminador de polimerización que contiene azufre es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 2-mercaptobenzotiazol, N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, 2-morfolinotiobenzotiazol, N-N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, tetrametiltiuram monosulfuro, tetrametiltiuram disulfuro, dimetilditiocarbamato de zinc y dietilditiocarbamato de zinc.

4. El procedimiento de preparación de un sulfuro de poliarileno según la reivindicación 3, en el que la composición comprende además al menos 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 en una cantidad de 0,01 a 20 partes en peso con base en 100 partes en peso del azufre sólido.

5. Un artículo de resina fabricado a partir de la resina de sulfuro de poliarileno de la reivindicación 1.

6. El artículo de resina según la reivindicación 5, en el que el artículo es un artículo moldeado, una película, una lámina o una fibra.

7. El artículo de resina según la reivindicación 5, en el que el artículo se fabrica con una mezcla de i) 30 a 99,9 % en peso de la resina de sulfuro de poliarileno, y ii) 0,1 a 70 % en peso de una resina de sulfuro de poliarileno sintetizada a partir de sulfuro de metal y un compuesto de arilo diclorado de acuerdo con un proceso de Macullum.

8. El artículo de resina según la Reivindicación 5, en el que el artículo se fabrica con una mezcla de i) 30 a 99,9 % en peso de la resina de sulfuro de poliarileno, y ii) 0,1 a 70 % en peso de una resina de sulfuro de poliarileno que se sintetiza a partir de azufre y un compuesto de arilo yodado y tiene una temperatura de fusión (Tm) de 200 a menos de 255 °C, y una luminosidad inferior a 40 como se define en el modelo de color CIE Lab.