

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 140**

51 Int. Cl.:

**C08G 75/04** (2006.01)

**C08G 75/02** (2006.01)

**C08G 75/0213** (2006.01)

**C08G 75/0231** (2006.01)

**C08G 75/0263** (2006.01)

**C08G 75/029** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2007 PCT/KR2007/003982**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2008 WO08023915**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2007 E 07793586 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2054462**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de poli(sulfuro de arileno)**

30 Prioridad:

**24.08.2006 KR 20060080338**

**15.11.2006 KR 20060112835**

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

**16.10.2018**

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)  
600, Jeongja 1-dong Jangan-gu  
Suwon-si, Gyeonggi-do 440-745, KR**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**DURAN-CORRETJER, S.L.P**

**ES 2 686 140 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 de fabricación de poli(sulfuro de arileno)

5 [Sector técnico]

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar poli(sulfuro de arileno) (denominado en lo sucesivo "PAS") y, más particularmente, a un procedimiento para preparar PAS, en el que el contenido de yodo residual en un polímero final puede mantenerse en el mismo nivel o en un nivel disminuido, con la adición de un terminador de la polimerización que contiene azufre, en un procedimiento de polimerización de PAS, a diferencia de los procedimientos propuestos convencionalmente.

[Antecedentes técnicos]

15 Típicamente representativo de los plásticos de ingeniería, el PAS tiene propiedades superiores, incluyendo la resistencia al calor, la resistencia química, la resistencia a la llama y el aislamiento eléctrico y, por lo tanto, su demanda aumenta para su utilización en ambientes corrosivos y de alta temperatura y en el sector de los productos electrónicos. Este polímero se utiliza principalmente para piezas de ordenador, piezas de automóviles, revestimientos para piezas en contacto con productos químicos corrosivos y fibras industriales que tienen resistencia química.

20 En particular, el PAS, que actualmente está disponible en el mercado, se ilustra a modo de ejemplo únicamente mediante sulfuro de polifenileno (en lo sucesivo, denominado "PPS"). El PPS se produce en el mercado haciendo reaccionar p-diclorobenceno (denominado en lo sucesivo "pDCB") con sulfuro de sodio en un disolvente orgánico polar, tal como N-metilpirrolidona. Este procedimiento se conoce como procedimiento de Macallum y se basa en las Patentes de Estados Unidos n<sup>os</sup> 2.513.188 y 2.583.941. Aunque se han propuesto algunos otros tipos de disolventes polares utilizables, solo la N-metilpirrolidona es actualmente útil. Este procedimiento se lleva a cabo utilizando solo el compuesto aromático de dicloro y el cloruro de sodio (NaCl) se produce como un subproducto.

30 El PPS, obtenido por el procedimiento de Macallum, tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000~40.000 y una viscosidad en estado fundido no superior a 3.000 poises. Con el fin de obtener una viscosidad en estado fundido más alta, el PPS se somete a calentamiento a una temperatura por debajo del punto de fusión del mismo, y después del tratamiento (curado), en el que se pone en contacto con el oxígeno. Por lo tanto, a través de la oxidación, la reticulación y la prolongación de la cadena del polímero, la viscosidad en estado fundido aumenta al nivel requerido para la utilización general.

35 Sin embargo, el PPS, obtenido mediante un procedimiento convencional de este tipo, tiene los siguientes defectos.

40 En primer lugar, dado que el sulfuro de sodio se utiliza como una fuente de azufre requerido para la polimerización, una sal metálica, tal como cloruro sódico, como subproducto, está en el polímero en una gran cantidad. Incluso después de lavar el polímero resultante, la sal metálica puede permanecer al nivel de miles de ppm, causando indeseablemente la corrosión del equipo de procesamiento y problemas relacionados con el procedimiento de hilado tras la fabricación de fibras, así como un incremento en la conductividad eléctrica del polímero. Además, desde el punto de vista del fabricante, el caso en que se utiliza sulfuro de sodio es problemático porque el cloruro de sodio se produce como un subproducto en una cantidad del 52% basándose en el peso del material añadido y debe desecharse en ese estado incluso si se recupera, porque no hay beneficios económicos de ello.

50 En segundo lugar, en el tratamiento posterior, las propiedades de un polímero empeoran. Es decir, el polímero está fuertemente coloreado por oxidación y reticulación, y se vuelve altamente frágil, en términos de propiedades mecánicas.

Finalmente, como en los polímeros obtenidos por polimerización en solución, la forma final de PPS es una forma de polvo muy fino, que disminuye algo su densidad aparente, dificultando el transporte de dichos polímeros, y que también causa muchos inconvenientes en el curso del procesamiento de los mismos.

55 Se han dado a conocer nuevos procedimientos distintos del procedimiento de Macallum en las Patentes de Estados Unidos n<sup>os</sup> 4.746.758 y 4.786.713 y patentes relacionadas. Estas patentes se refieren a la producción de PAS a partir de un compuesto de yodo y azufre sólido, en lugar del compuesto de dicloro y sulfuro de metal en el procedimiento convencional, a través del calentamiento directo sin la utilización de un disolvente polar. Este procedimiento incluye dos etapas de yodación y polimerización, en las que la yodación permite que reaccionen un compuesto de arilo y yodo para obtener así un compuesto de diyodo, y la polimerización permite que el compuesto de diyodo obtenido de este modo reaccione con azufre sólido, produciendo así PAS que tiene un alto peso molecular. Por lo tanto, el yodo, que está en forma de vapor durante la reacción, se recupera, para permitir que reaccione de nuevo con un compuesto de arilo, y por lo tanto, el yodo actúa como catalizador en la práctica.

65 Este procedimiento puede resolver los problemas de los procedimientos convencionales. Dado que el yodo es un subproducto, no aumenta la conductividad eléctrica, como la sal metálica, y facilita la recuperación del reactivo, lo

que facilita la disminución del contenido del mismo en un producto final, de modo que es más bajo que el contenido de la sal metálica según el procedimiento convencional. Además, el yodo recuperado puede reutilizarse en el transcurso de la yodación, y casi no hay desperdicio. En segundo lugar, debido a que no se utiliza disolvente en el curso de la polimerización, se pueden producir productos en gránulos, como productos de poliéster convencionales, evitando de este modo los problemas relacionados con la utilización de productos de polvo fino. Finalmente, este procedimiento puede aumentar aún más el peso molecular del PAS final, en comparación con el procedimiento convencional y, por lo tanto, no hay necesidad de un tratamiento posterior que empeora indeseablemente las propiedades.

Sin embargo, el novedoso procedimiento anterior es notablemente desventajoso porque implica los siguientes dos problemas. En primer lugar, en el caso en que el yodo permanezca en forma molecular, puede dañar el equipo de procesamiento cuando está contenido incluso en una pequeña cantidad en un producto PAS final, debido a su corrosividad. En segundo lugar, debido a que se utiliza azufre sólido en el curso de la polimerización, en el PAS final hay un enlace disulfuro, de modo que deteriora indeseablemente las propiedades térmicas, incluyendo el punto de fusión.

[Divulgación]

[Problema técnico]

Los inventores de la presente invención han estado interesados en el primer problema mencionado anteriormente y han hecho un esfuerzo para resolverlo a través de procedimientos químicos. La razón por la que el yodo debe eliminarse de un polímero final está fuertemente relacionada con los problemas económicos y su corrosividad. De acuerdo con el nuevo procedimiento mencionado anteriormente, el yodo puede estar contenido en un polímero en cualquiera de las siguientes dos maneras, es decir, la molécula de yodo atrapada ( $I_2$ ) en la matriz polimérica y la unión de un átomo de yodo al grupo arilo de un polímero. Debido a que la forma anterior depende en gran medida del equipo o las condiciones de reacción para la polimerización, la presente invención se centra en la última manera. En particular, la presente invención está destinada a utilizar compuestos distintos de los utilizados en las patentes convencionales.

Para llevar a cabo la presente invención, investigaciones intensas y exhaustivas llevadas a cabo por los inventores de la presente invención con el objetivo de resolver los problemas planteados en la técnica relacionada, dieron como resultado el descubrimiento de que un compuesto específico que contiene azufre tiene un precio mucho más bajo que los compuestos de yodo mencionados en las patentes anteriores pero exhibe efectos iguales o superiores a los mismos.

Por lo tanto, un aspecto de la presente invención es dar a conocer un procedimiento para preparar PAS, que realice un menor coste de producción y sea capaz de disminuir el contenido de yodo residual en el PAS de manera efectiva.

Otro aspecto de la presente invención es dar a conocer PAS, que tiene un contenido de yodo que varía de 0,01 a 5.000 ppm, un peso molecular que varía de 1.000 a 1.000.000, y una viscosidad en estado fundido que varía de 1 a 500.000.000 poises, medida convencionalmente.

Un aspecto adicional de la presente invención es dar a conocer un producto moldeado, obtenido moldeando el PAS, por ejemplo, fibra, un producto moldeado por inyección, un producto de recubrimiento.

[Solución técnica]

Con el fin de lograr los aspectos anteriores, la presente invención da a conocer un procedimiento para preparar PAS, incluyendo la adición del 0,01~10,0% en peso de un terminador de la polimerización que contiene azufre basándose en el peso del PAS.

[Efectos ventajosos]

Según la presente invención, en un novedoso procedimiento para la polimerización de PAS a partir de un compuesto de yodo, cuando se utiliza un terminador de la polimerización que contiene azufre, que es bastante barato, en lugar de los compuestos de yodo especificados en las patentes convencionales, puede exhibir no solo propiedades típicas, sino también una capacidad para terminar la polimerización igual o superior al mismo, disminuyendo de forma eficaz los costes de producción mientras que las propiedades importantes del PAS final se conservan igual o mejor.

[Mejor modo]

En lo sucesivo en el presente documento, se dará una descripción detallada de la presente invención.

Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención da a conocer un procedimiento para preparar PAS, caracterizado por que se añade un terminador de la polimerización que contiene azufre y tiene un precio mucho más

bajo que otros terminadores de la polimerización dados a conocer en la bibliografía convencional cuando se prepara PAS a partir de un compuesto de yodo, disminuyendo de este modo el contenido de yodo en el PAS final y aumentando las otras propiedades del mismo.

5 En la presente invención, que normalmente está implicada en la polimerización de PAS a partir de un compuesto de diyodo arilo y un compuesto de azufre, como se conoce en la técnica convencional, se observa que se utiliza un terminador de la polimerización mejorado en comparación con diversos compuestos utilizados en la técnica convencional. Por consiguiente, el PAS, en particular, el PPS producido a partir de p-diyodobenceno (en lo sucesivo, denominado "pDIB"), se puede aplicar a todos los sectores en los que se utiliza PPS producido a través de un  
10 procedimiento de Macallum convencional.

Los ejemplos del compuesto de diyodo arilo utilizado para la polimerización de PAS y sus derivados incluyen, pero sin limitación, diyodobenceno (DIB), diyodonaftaleno, diyodobifenilo, diyodobisfenol, diyodobenzofenona, etc. Además, un grupo alquilo o un grupo sulfona, que actúan como sustituyente, puede estar unido al compuesto anterior, o, como alternativa, un átomo tal como oxígeno o nitrógeno puede estar contenido en el compuesto de arilo. Dependiendo de la posición del átomo de yodo, se pueden formar diversos isómeros del compuesto de diyodo. Particularmente útiles son los compuestos en los que los átomos de yodo están unidos simétricamente a la distancia más alejada de ambos extremos de una molécula, por ejemplo, pDIB, 2,6-diidonaftaleno o p,p'-diyodobifenilo.

20 El azufre utilizable no se limita a ninguna forma particular. Típicamente, el azufre está presente en forma de ciclooctaazufre (S<sub>8</sub>) en la que ocho átomos de azufre están conectados, a temperatura ambiente. De lo contrario, se puede utilizar cualquier forma siempre que sea de azufre sólido disponible en el mercado.

Específicamente, el PAS se polimeriza de manera tal que un compuesto de diyodo arilo y azufre se disuelven y se mezclan junto con una cantidad relativamente pequeña de aditivo, después de lo cual la mezcla obtenida se carga en un reactor de alta temperatura y baja presión, para preparar un oligómero, que a continuación se hace reaccionar a alta temperatura al vacío con un catalizador de reacción o un terminador de la polimerización según se necesite, polimerizando de este modo el PAS, que tiene un alto peso molecular.

30 En esta reacción, se encuentra el hecho de que, en el caso de un homopolímero de PPS, obtenido a partir de pDIB y azufre, el punto de fusión del mismo aumenta debido a la presencia del catalizador de reacción. Aunque el catalizador está ausente en la práctica, la polimerización puede progresar razonablemente. Sin embargo, en la polimerización de PPS, el punto de fusión del polímero disminuye drásticamente, como en el ejemplo comparativo 1 mencionado a continuación, provocando indeseablemente problemas de resistencia al calor en los productos. Por lo tanto, es muy importante que el catalizador de reacción se seleccione apropiadamente. Los ejemplos del catalizador de reacción incluyen, pero sin limitación, 1,3-diyodo-4-nitrobenceno, 1-yodo-4-nitrobenceno, etc.

El terminador de la polimerización desempeña un papel en la eliminación del yodo, que permanece en el extremo de una molécula de PAS, de la cadena del polímero. Aunque la molécula de yodo se elimina de tantos polímeros como sea posible, si el yodo permanece en el extremo de la molécula de PAS, puede reaccionar con una molécula de azufre, que está presente en una cantidad mínima en el polímero. En este caso, cuando el PAS se calienta para procesarlo, hay una probabilidad de corroer máquinas de procesamiento debido a la pequeña cantidad de yodo descargado del polímero. Además, dado que el yodo es bastante caro, el terminador de la polimerización debe utilizarse para maximizar la recuperación del yodo utilizado. Además, el terminador de la polimerización es responsable de evitar que la viscosidad de un polímero se incremente inusualmente durante el procesamiento. Es decir, es esencial seleccionar eficientemente el terminador de la polimerización para la polimerización de PAS.

El procedimiento de preparación de PAS, según la presente invención, se caracteriza por que un compuesto, que tiene un precio mucho más bajo y que tiene capacidad para terminar la polimerización similar o superior a la de los compuestos de monoyodo propuestos en las técnicas convencionales mencionadas anteriormente (en particular, la Patente de Estados Unidos n° 4.952.671), se utiliza como el terminador de la polimerización.

Los compuestos, que sirven como terminador de la polimerización, contienen todos azufre, y se pueden utilizar ampliamente para otras aplicaciones finales en la técnica relacionada y, por lo tanto, tienen un precio mucho más bajo que los compuestos de yodo que no se utilizan ampliamente.

Tal compuesto se puede seleccionar del grupo que consiste en benzotiazoles, benzotiazolsulfenamidas, tiurams y ditiocarbamatos, cuyo punto común tiene un grupo funcional, en el que el nitrógeno, el carbono y el azufre, en ese orden, están conectados en una molécula. Los ejemplos típicos de este compuesto incluyen, pero no se limitan a los mismos, 2-mercaptobenzotiazol, 2,2'-ditiobisbenzotiazol (en adelante, abreviado como 'MBTS'), N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, 2-morfolinotiobenzotiazol, N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetrametiltiuram, dimetilditiocarbamato de cinc y dietilditiocarbamato de cinc.

El terminador de la polimerización se utiliza en una cantidad del 0,01~10,0% en peso y, preferentemente, del 0,1~5,0% en peso, según el peso de PAS. Cuando la cantidad es inferior al 0,01% en peso, los efectos deseados se

vuelven insignificantes en la práctica. Por otro lado, cuando la cantidad excede el 10% en peso, la viscosidad de la masa fundida no alcanza el nivel deseado en muchos casos.

5 Como se ha mencionado anteriormente, se añade el terminador de la polimerización, que contiene azufre y tiene un precio mucho más bajo que otros terminadores de la polimerización mencionados en las bibliografías convencionales, de manera que PAS tiene un contenido de yodo que varía de 0,01 a 5.000 ppm, un peso molecular que oscila entre 1.000 y 1.000.000, y una viscosidad en estado fundido que va de 1 a 500.000.000 poises.

10 El PAS tiene un contenido de yodo más bajo y propiedades más altas que los compuestos de PAS preparados a través de procedimientos convencionales, y, por lo tanto, puede aplicarse a la fabricación de productos moldeados, que incluyen fibras, productos moldeados por inyección, productos de recubrimiento o películas.

[Modo de la invención]

15 Se puede obtener una mejor comprensión de la presente invención a través de los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, que se exponen para ilustrar, pero no deben interpretarse como el límite de la presente invención.

20 Con el fin de evaluar las propiedades de polímeros obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos, se midió una viscosidad en estado fundido (VF) a 300°C utilizando un viscosímetro de disco rotatorio, y se midió un punto de fusión (Tm) utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC). Además, el contenido de yodo se determinó de una manera tal que se quemó una muestra, se absorbió mediante una solución a base de agua y, después, se analizó mediante cromatografía iónica.

25 Ejemplo comparativo 1

Se calentaron 300,0 g de pDIB y 29,15 g de azufre a 180°C para disolverlos de este modo completamente y mezclarlos, después de lo cual la temperatura se aumentó a 220°C y la presión se disminuyó a 350 Torr. La mezcla obtenida se dejó reaccionar durante un total de 8 horas mientras que la temperatura y la presión de la misma se modificaron por etapas a 300°C y 1 Torr, respectivamente.

30 El polímero producido tenía una VF de 30.500 poises, una Tm de 230,1°C y un contenido de yodo de 3.902 ppm.

Ejemplo comparativo 2

35 La polimerización se realizó en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 1, con la excepción de que se añadieron adicionalmente 1,48 g de 4-yodobifenilo cuando se disolvieron y se mezclaron pDIB y azufre.

El polímero producido tenía una VF de 3.200 poises, una Tm de 233,1°C y un contenido de yodo de 360 ppm.

40 Ejemplo 1

La polimerización se realizó en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 1, con la excepción de que se añadieron adicionalmente 0,96 g de dietilditiocarbamato de cinc cuando se disolvieron y se mezclaron pDIB y azufre.

45 El polímero producido tenía una VF de 3.010 poises, una Tm de 235,4°C y un contenido de yodo de 396 ppm.

Ejemplo 2

50 La polimerización se realizó en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 1, con la excepción de que se añadieron además 0,88 g de 2,2'-ditiobisbenzotiazol (MBTS) cuando se disolvieron y se mezclaron pDIB y azufre.

El polímero producido tenía una VF de 3.520 poises, una Tm de 248,5 °C y un contenido de yodo de 290 ppm.

55 Ejemplo 3

La polimerización se realizó en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 1, con la excepción de que se añadieron adicionalmente 1,10 g de MBTS cuando se disolvieron y se mezclaron pDIB y azufre.

60 El polímero producido tenía una VF de 1.790 poises, una Tm de 255,8 °C y un contenido de yodo de 183 ppm.

Ejemplo comparativo 3

65 La polimerización se realizó en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 1, con la excepción de que se añadieron adicionalmente 0,30 g de 1,3-diiodo-4-nitrobenzeno cuando se disolvieron y se mezclaron pDIB y azufre.

## ES 2 686 140 T3

El polímero producido tenía una VF de 38.700 poises, una Tm de 254,6 °C y un contenido de yodo de 4.265 ppm.

### Ejemplo comparativo 4

- 5 La polimerización se realizó en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 3, con la excepción de que se añadieron adicionalmente 1,48 g de 4-yodobifenilo además de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno cuando se disolvieron y se mezclaron pDIB y azufre.

10 El polímero producido tenía una VF de 3.680 poises, una Tm de 254,9 °C y un contenido de yodo de 281 ppm.

### Ejemplo comparativo 5

15 La polimerización se realizó en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 3, con la excepción de que el período de tiempo final de la reacción a 320°C y 1 Torr se incrementó en 3 horas adicionales.

El polímero producido tenía una VF de 45.360 poises, una Tm de 255,7°C y un contenido de yodo de 3.520 ppm.

### Ejemplo comparativo 6

- 20 La polimerización se realizó en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 1, con la excepción de que se añadieron 1,32 g de 1-yodo-4-nitrobenceno, en lugar de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno, cuando se disolvieron y se mezclaron pDIB y azufre.

25 El polímero producido tenía una VF de 2.640 poises, una Tm de 251,5°C y un contenido de yodo de 1.077 ppm.

### Ejemplo 4

30 La polimerización se realizó en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 3, con la excepción de que se añadieron además 0,88 g de MBTS además de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno, cuando se disolvieron y se mezclaron pDIB y azufre.

El polímero producido tenía una VF de 3.060 poises, una Tm de 265,7°C y un contenido de yodo de 570 ppm.

### Ejemplo 5

- 35 La polimerización se realizó en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 3, con la excepción de que se añadieron adicionalmente 1,10 g de MBTS además de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno, cuando se disolvieron y se mezclaron pDIB y azufre.

- 40 El polímero producido tenía una VF de 1.680 poises, una Tm de 266,8°C y un contenido de yodo de 309 ppm.

### Ejemplo 6

- 45 La polimerización se realizó en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 5, con la excepción de que se añadieron adicionalmente 0,88 g de MBTS además de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno, cuando se disolvieron y se mezclaron pDIB y azufre.

El polímero producido tenía una VF de 4.550 poises, una Tm de 265,0°C y un contenido de yodo de 232 ppm.

- 50 Ejemplo 7

Se produjeron aproximadamente 3 kg de un polímero en las mismas condiciones que en el ejemplo 6, y la pieza de ensayo del mismo se fabricó según la norma ASTM D638 utilizando un inyector Engel ES75P para medir la resistencia a la tracción, el módulo de tracción y el alargamiento a la tracción en el punto de rotura. La temperatura del cilindro se ajustó a 270°C, 300°C y 300°C, en ese orden, desde la entrada, y la temperatura de la boquilla fue de 310°C.

Como resultado, se determinó que la resistencia a la tracción era de 11.000 psi, se determinó que el módulo de tracción era de 850.000 psi, y se determinó que el alargamiento a la tracción en el punto de rotura era del 1,5%.

- 60 El peso molecular (PM) y el precio de cada uno de los componentes utilizados en los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores se dan en la tabla 1 a continuación.

TABLA 1

	PM	Precio (catálogo de Aldrich de 2005)
4-Yodobifenilo	280,1	26.080 won/g (652.000 won/25 g)
1-Yodo-4-nitrobenceno	249,0	86.000 won/g (652.000 won/25 g)
2,2'-Ditiobisbenzotiazol	332,5	610 won/g (61.000 won/100 g)
Dietilditiocarbamato de cinc	361,9	1.520 won/g (38.000 won/25 g)

Los aditivos utilizados en los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores y las propiedades de los polímeros obtenidos se dan en la tabla 2 a continuación.

5

TABLA 2

	Terminador de la polimerización	Catalizador de la reacción	Tiempo (h)	VF (poise)	Tm (°C)	Yodo (ppm)
Ej. C. 1	–	–	8	30.500	230,1	3.902
Ej. C. 2	4-Yodobifenilo 1,48 g	–	8	3.200	233,1	360
Ej. 1	Dietilditiocarbamato de cinc 0,96 g	–	8	3.010	235,4	396
Ej. 2	2,2'-Ditiobisbenzotiazol 0,88 g	–	8	3.520	248,5	290
Ej. 3	MBTS 1,10 g	–	8	1.790	255,8	183
Ej. C. 3	–	1,3-Diyodo-4-nitrobenceno 0,30 g	8	38.700	254,6	4.265
Ej. C. 4	4-Yodobifenilo 1,48 g	1,3-Diyodo-4-nitrobenceno 0,30 g	8	3.680	254,9	281
Ej. C. 5	–	1,3-Diyodo-4-nitrobenceno 0,30 g	11	45.360	255,7	3.520
Ej. C. 6	–	1-Yodo-4-nitrobenceno 1,32 g	8	2.640	251,5	1.077
Ej. 4	MBTS 0,88 g	1,3-Diyodo-4-nitrobenceno 0,30 g	8	3.060	265,7	570
Ej. 5	MBTS 1,10 g	1,3-Diyodo-4-nitrobenceno 0,30 g	8	1.680	266,8	309
Ej. 6	MBTS 1,10 g	1,3-Diyodo-4-nitrobenceno 0,30 g	11	4.550	265,0	232

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno), que comprende: llevar a cabo una polimerización haciendo reaccionar un compuesto de diyodoarilo con azufre sólido como fuente de azufre en ausencia de disolvente,
- 10 en el que un terminador de la polimerización que contiene azufre que tiene un grupo funcional en el que nitrógeno, carbono y azufre están conectados en orden en una molécula se añade en una cantidad del 0,01-10,0% en peso basado en el peso del poli(sulfuro de arileno) durante la polimerización, seleccionándose el terminador de la polimerización que contiene azufre entre un grupo que consiste en benzotiazoles, benzotiazolsulfenamidas, tiurams y ditiocarbamatos.
- 15 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el terminador de la polimerización que contiene azufre se utiliza en una cantidad del 0,1-5,0% en peso.
- 20 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el terminador de la polimerización que contiene azufre se selecciona entre un grupo que consiste en 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.
- 25 4. Procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende además añadir un catalizador de reacción, junto con el terminador de la polimerización.
5. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la polimerización se lleva a cabo de manera que el terminador de la polimerización que contiene azufre se añade en condiciones de vacío.