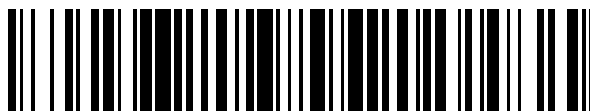


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 842**

51 Int. Cl.:

C08G 75/14 (2006.01)

C08G 75/02 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2011 PCT/KR2011/001596**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2011 WO11111983**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2011 E 11753588 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2546281**

54 Título: **Poli(sulfuro de arileno) con pequeña cantidad de desgasificación, y procedimiento de preparación del mismo**

30 Prioridad:

10.03.2010 KR 20100021390

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

22.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 686 842 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

Poli(sulfuro de arileno) con pequeña cantidad de desgasificación, y procedimiento de preparación del mismo

Campo de la invención

- 5 La presente divulgación se refiere a poli(sulfuro de arileno) que puede exhibir una excelente capacidad de tratamiento a baja temperatura, disminuir la desgasificación y la generación de rebaba (material excedente) y, por lo tanto, puede moldear satisfactoriamente un producto que requiere alta precisión de moldeo, y a un procedimiento de preparación del mismo.

Antecedentes de la invención

- 10 En la actualidad el poli(sulfuro de arileno) es un plástico representativo de ingeniería y tiene una gran demanda para productos para un ambiente corrosivo y a alta temperatura y productos electrónicos debido a la alta resistencia al calor, resistencia química, resistencia al fuego y aislamiento eléctrico. Los usos principales incluyen accesorios para ordenador, accesorios para automóviles, recubrimiento de la parte que hace contacto con materiales químicos corrosivos y fibra resistente a los químicos industriales, y similares.

- 15 Actualmente, poli(sulfuro de fenileno) (PPS) es el único poli(sulfuro de arileno) comercialmente disponible. De acuerdo con el procedimiento de producción comercial actual de PPS, se usan p-diclorobenceno (pDCB) y sulfuro de sodio como materias primas y se hacen reaccionar en un disolvente orgánico polar, tal como N-metilpirrolidona, y similares. Este procedimiento es conocido como un procedimiento de Macallum y el procedimiento básico se divulga en las patentes estadounidenses Nos. 2,513,188 y 2,583,941, donde se sugieren algunos disolventes polares utilizables, aunque actualmente se usa de la manera más común la N-metilpirrolidona. El procedimiento usa compuestos dicloro-aromáticos como materia prima y se genera cloruro de sodio (NaCl) como un subproducto.

- 20 Por otra parte, puesto que el PPS obtenido en el procedimiento de Macallum generalmente tiene una buena fluidez a alta temperatura, puede moldearse incluso a baja presión y tiene buena capacidad de tratamiento. Sin embargo, si se fabrican productos que requieren alta precisión o que tienen formas planas, tales como los diversos accesorios de un ordenador o los productos electrónicos, pueden generarse sobrantes de material o rebabas en el producto moldeado y, por lo tanto, este procedimiento tiene una limitación en la fabricación de partes de precisión. Adicionalmente, puesto que el moldeo debe efectuarse a alta temperatura para aplicar para partes de precisión y mejorar la fluidez, una gran cantidad del gas liberado puede lastimar la salud del operador y puede causar contaminación del aire.

Sumario de la invención

- 30 Es un objeto de la invención proporcionar poli(sulfuro de arileno) que pueda exhibir excelente capacidad de tratamiento a baja temperatura, disminuir la desgasificación y la generación de rebabas y, por lo tanto, pueda moldear satisfactoriamente un producto que requiere alta precisión de moldeo.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno).

- 35 Otro objeto más de la invención es proporcionar un producto moldeado, una película, una lámina o una fibra manufacturada mediante moldeo del poli(sulfuro de arileno).

- La presente invención proporciona poli(sulfuro de arileno) que incluye una unidad de repetición de sulfuro de arileno y una unidad de repetición de disulfuro de arileno, en el que la proporción en peso de la unidad de repetición de sulfuro de arileno : unidad de repetición de disulfuro de arileno es de 1 : 0,0001 a 1 : 0,05, en el que el grado de dispersión, tal como se ha definido por el cociente del peso molecular promedio en peso por el peso molecular promedio en número es de 2,0 a 4,0.

- 40 La presente invención también proporciona un procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno), que incluye (a) hacer reaccionar los reactantes de polimerización que comprenden compuestos aromáticos de diyoduro y compuestos de azufre; y (b) adicionalmente introducir 0,1 a 20 partes en peso de compuestos de azufre, en base a 100 partes en peso de los compuestos de azufre en los reactantes, durante el progreso de la reacción de polimerización, en el que los compuestos de azufre se introducen adicionalmente cuando la polimerización alcanza 30 a 99%.

La presente invención también proporciona un producto fabricado moldeando el poli(sulfuro de arileno).

Descripción detallada de la invención

De aquí en adelante, la presente invención se explicará detalladamente.

Los inventores completaron la invención durante estudios repetidos en poli(sulfuro de arileno) que puede exhibir una excelente capacidad de tratamiento a baja temperatura, disminuir la desgasificación y la generación de rebabas y, por lo tanto, puede moldear satisfactoriamente un producto que requiere alta precisión de moldeo.

Tal como se ha explicado antes, si los accesorios de un ordenador o los productos electrónicos y similares que requieren una precisión de moldeo se moldean con el poli(sulfuro de arileno) previamente conocido, el poli(sulfuro de arileno) que tiene alta fluidez a alta temperatura de tratamiento puede permear la grieta de un molde para generar material excedente o rebaba alrededor del producto moldeado. Para retirar el material excedente o rebaba, de acuerdo con el procedimiento existente, debe efectuarse un procedimiento de remoción de rebaba por separado, lo cual hace complicado el procedimiento de moldeo y puede causarse un moldeo defectuoso del producto debido a la generación de rebabas.

Para referencia, el material excedente o rebaba se refiere a un fenómeno en el que la resina se vierte sobre la superficie de recubrimiento de un molde y el material se adhiere a un producto moldeado en forma de una película delgada. El material excedente o rebaba puede ocurrir de acuerdo con las condiciones de inyección tales como una presión de inyección demasiado alta, un molde que tiene problemas y similares, y básicamente puede ocurrir cuando la resina tiene una fluidez demasiado alta. Aquí, el material excedente o rebaba se define como en el último caso.

Adicionalmente, de acuerdo con el procedimiento existente, durante el tratamiento a alta temperatura para moldeo de partes de precisión, los aditivos de moldeo tales como un lubricante y similares y los compuestos con un bajo punto de ebullición contenidos en el poli(sulfuro de arileno) se escapan en forma de gas y se difunden por el sitio de trabajo amenazando de esta manera la salud de los operadores y contaminando el aire ambiental.

Por otra parte, los inventores confirmaron que el poli(sulfuro de arileno) que incluye un cierto nivel de unidad de repetición de disulfuro de arileno, así como también de unidad de repetición de sulfuro de arileno, una unidad de repetición común de poli(sulfuro de arileno), puede obtenerse de acuerdo con el siguiente procedimiento. En el poli(sulfuro de arileno) pueden ocurrir reacciones de equilibrio de reacciones de intercambio de azufre entre la estructura de disulfuro de la unidad de repetición de disulfuro de arileno y diversas cadenas poliméricas incluidas en el poli(sulfuro de arileno). Por lo tanto, debido a las reacciones de intercambio de azufre, el peso molecular de las cadenas poliméricas incluidas en el poli(sulfuro de arileno) puede hacerse uniforme y puede reducirse el contenido de cadenas poliméricas que tienen pesos moleculares demasiado grandes o demasiado pequeños. Más precisamente, la distribución de peso molecular de las cadenas químicas incluidas en el poli(sulfuro de arileno) puede volverse simétrica.

Por esta razón, puesto que el poli(sulfuro de arileno) tiene fluidez apropiada y puede exhibir excelente capacidad de tratamiento, incluso a baja temperatura, y se reduce el contenido de cadenas poliméricas que tienen peso molecular demasiado bajo, se incrementa excesivamente la fluidez del poli(sulfuro de arileno) o puede reducirse la generación de material excedente o rebaba durante el moldeo.

Además, debido a la existencia de la unidad de repetición de disulfuro de arileno, puede reducirse el punto de fusión del poli(sulfuro de arileno) y, por lo tanto, la capacidad de tratamiento del poli(sulfuro de arileno) puede volverse excelente. Adicionalmente, puesto que la temperatura de tratamiento puede reducirse durante el moldeo debido al punto de fusión disminuido del poli(sulfuro de arileno), puede reducirse la desgasificación para mejorar aún más las propiedades del poli(sulfuro de arileno). Por lo tanto, el poli(sulfuro de arileno) puede exhibir propiedades y capacidad de tratamiento excelentes y, simultáneamente, minimizar la generación de material excedente o rebaba y, por lo tanto, pueden moldearse satisfactoriamente para obtener productos que requieren precisión de moldeo.

El poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con una forma de realización incluye unidades de repetición de disulfuro de arileno, en el que la proporción en peso de la unidad de repetición de sulfuro de arileno : unidad de repetición de disulfuro de arileno es de 1 : 0,0001 a 1 : 0,05, en el que el grado de dispersión tal como se ha definido por el cociente del peso molecular promedio en peso por el peso molecular promedio en número es de 2,0 a 4,0. El poli(sulfuro de arileno) que incluye una cierta proporción en peso de la unidad de repetición de disulfuro de arileno a la unidad de repetición de sulfuro de arileno puede disminuir la temperatura de operación debido al bajo punto de fusión y puede no generar material excedente o rebaba mientras se exhibe una capacidad excelente de tratamiento durante el moldeo y, por lo tanto, puede moldearse satisfactoriamente en productos que requieren alta precisión de moldeo.

La unidad de repetición de sulfuro de arileno puede incluirse en el contenido de 95 a 99,99 % en peso, en base al peso total del poli(sulfuro de arileno). Adicionalmente, la unidad de repetición de disulfuro de arileno puede incluirse en el contenido de 0,01 a 5 % en peso, en base al peso total del poli(sulfuro de arileno).

Como resultado de los experimentos se confirmó que el poli(sulfuro de arileno) tiene fluidez apropiada y puede exhibir capacidad de tratamiento igual o excelente en comparación con aquellas conocidas previamente y, simultáneamente, puede hacer posible un moldeo satisfactorio de productos que requieren alta precisión de moldeo o que tienen una forma plana sin generar material excedente o rebaba durante el moldeo de poli(sulfuro de arileno).

Adicionalmente, el poli(sulfuro de arileno) puede tener un peso molecular promedio en número de 3000 a 1000000, preferiblemente de 3000 a 50000.

Preferiblemente, el poli(sulfuro de arileno) puede tener un grado de dispersión relativamente uniforme de 2,0 a 3,5, tal como se define mediante el cociente de peso molecular promedio en peso por el peso molecular promedio en número. El poli(sulfuro de arileno) que tiene el anterior peso molecular promedio en número y/o grado de dispersión puede ser manufacturado en varios productos según el peso molecular o la viscosidad en estado fundido.

Por otra parte, puesto que el poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con las formas de realización de la invención incluye un cierto contenido de unidad de repetición de disulfuro de arileno, puede tener un punto de fusión más bajo en comparación con el poli(sulfuro de arileno) que consiste solamente en unidades de repetición de sulfuro de arileno puro y, por lo tanto, se reduce la temperatura susceptibles de tratamiento para reducir la desgasificación durante el moldeo, y el poli(sulfuro de arileno) finalmente preparado puede tener excelentes propiedades. El poli(sulfuro de arileno) puede tener un punto de fusión de 265 a 285 °C.

Adicionalmente, el poli(sulfuro de arileno) que tiene el punto de fusión anterior puede tener viscosidad en estado fundido de 300 a 4000 poises, tal como se mide con un viscosímetro de disco giratorio a una temperatura de punto de fusión +20 °C.

De acuerdo con la presente invención, la temperatura de inyección mínima puede reducirse debido al punto de fusión y a las propiedades de viscosidad en estado fundido.

Por otra parte, el término 'temperatura mínima de inyección' se refiere a la temperatura más baja a la cual el polímero puede ser moldeado por inyección. Adicionalmente, tal como se describe en el 'procedimiento de medición de la temperatura mínima de inyección' de los ejemplos experimentales, esta se refiere a la temperatura más baja a la cual se hace rotar un husillo en una dirección inversa cuando se dosifica la resina y la resina fundida puede cargarse en un barril y se determina experimentalmente como una temperatura a la cual puede lograrse una inyección continua.

Adicionalmente, el poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con la forma de realización anterior es un producto mejorado para tener fluidez apropiada a fin de mejorar la capacidad de tratamiento durante el moldeo de partes de precisión y minimizar la generación de material excedente o rebaba, y es un producto capaz de reducir la desgasificación durante el moldeo de un producto debido a que puede reducir la temperatura de operación debido al bajo punto de fusión. Específicamente, el poli(sulfuro de arileno) incluye aquellos donde la longitud de un producto moldeado por inyección que se obtiene fundiendo el poli(sulfuro de arileno) en una máquina de moldeo por inyección y a continuación moldeándolo en un molde espiral con un radio de trayectoria de flujo de 3 mm y una longitud de trayectoria de flujo de 150 cm, a una presión de inyección máxima de 1600 kgf/cm², cantidad de llenado de inyección de 20 ml, velocidad de inyección de 30 mm/s, presión de mantenimiento de inyección de 1550 kgf/cm², y temperatura de inyección mínima, es de 50 cm o menos.

De acuerdo con la presente invención, debido a la fluidez optimizada, durante el moldeo de accesorios de ordenador o partes electrónicas que requieren precisión, no se genera material excedente o rebaba y, por lo tanto, la presente invención puede ser útil para moldear productos que requieren alta precisión de moldeo.

De acuerdo con otra forma de realización, se proporciona un procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con las anteriores formas de realización, lo cual incluye (a) hacer reaccionar los reactantes de polimerización, los cuales comprenden compuestos aromáticos de diyoduro y compuestos de azufre; y (b) adicionalmente introduciendo 0,1 a 20 partes en peso de compuestos de azufre, en base a las 100 partes en peso de los compuestos de azufre en los reactantes, durante el progreso de la reacción de polimerización, en el que los compuestos de azufre se introducen adicionalmente cuando se logra una polimerización de 30 a 99%.

En el procedimiento de preparación anterior, puesto que adicionalmente se introduce una cantidad muy pequeña de compuestos de azufre durante la reacción, pueden formarse enlaces de disulfuro en el polímero. Los enlaces de disulfuro pueden causar continuamente una reacción de intercambio de azufre, la cual es una reacción de equilibrio con cadenas de polímero incluidas en el poli(sulfuro de arileno), y generalmente hacen uniforme el peso molecular de las cadenas de polímero incluidas en el poli(sulfuros de arileno). Particularmente, debido a la reacción de equilibrio de la reacción de intercambio de azufre, el grado de polimerización de los reactantes generalmente puede hacerse uniforme y, por lo tanto, puede inhibirse la formación de cadenas poliméricas de poli(sulfuro de arileno) que tienen peso molecular demasiado grande o demasiado pequeño.

De este modo, puede prepararse un poli(sulfuro de arileno) que tiene una proporción de peso específica de la unidad de repetición de sulfuro de arileno y la unidad de repetición de disulfuro de arileno.

Adicionalmente, pueden usarse los compuestos aromáticos de diyoduro en el contenido de 1000 a 1400 partes en peso, en base a 100 partes en peso de los compuestos de azufre introducidos antes de la polimerización. Si el contenido de los compuestos aromáticos de diyoduro es de menos de 1000 partes en peso, puede causarse una reacción colateral; y si es de más de 1400 partes en peso, la temperatura dentro del reactor puede no incrementarse a la temperatura deseada.

Preferiblemente, los compuestos aromáticos de diyoduro pueden incluirse en los reactantes en el contenido de 0,9 moles o más, en base a los compuestos de azufre.

Por otra parte, el tiempo de introducción de los compuestos de azufre durante la polimerización no es limitado en tanto progrese la polimerización. Si los compuestos de azufre se introducen en este momento, la proporción de peso apropiada de la unidad de repetición de disulfuro de arileno puede incluirse en el poli(sulfuro de arileno). Además, la adición de los compuestos de azufre puede progresar solamente una vez durante la polimerización, pero puede progresar más de una vez, más precisamente en etapas múltiples, de acuerdo con las circunstancias. En este caso, la cantidad de compuestos de azufre totales agregadas en etapas múltiples puede controlarse en el intervalo de 0,1 a 20 partes en peso en base a 100 partes en peso de los compuestos de azufre incluidos en los reactantes iniciales, pero preferiblemente los compuestos de azufre pueden agregarse en el contenido de 0,1 a 15 partes en peso, más preferiblemente de 1 a 13 partes en peso, del modo más preferible de 10 partes en peso, en base a 100 partes en peso de los compuestos de azufre incluidos en los reactantes. Además, cuando se adicionan los compuestos de azufre en etapas múltiples, no se limita la cantidad de veces que son adicionados, en tanto se satisfaga el intervalo de contenido anterior, pero preferiblemente los compuestos de azufre pueden dividirse en más de una vez a cuatro veces, y se adicionan.

Por otra parte, en la etapa (a) de hacer reaccionar los reactantes de polimerización de compuestos aromáticos de diyoduro y compuestos de azufre, puede introducirse adicionalmente un terminador de polimerización. El intervalo de contenido del iniciador de polimerización puede encontrarse en 1 a 20 partes en peso, en base a 100 partes en peso de los compuestos de azufre incluidos en los reactantes. Si el contenido del terminador de polimerización es de menos de 1 parte en peso, el efecto obtenido adicionando el terminador de polimerización puede ser insignificante; y si es de más de 20 partes en peso, puede prepararse un poli(sulfuro de arileno) que tiene peso molecular demasiado bajo. Preferiblemente puede incluirse el terminador de polimerización en el contenido de 1 a 13 partes en peso, más preferiblemente de 1 a 10 partes en peso, en base a 100 partes en peso de los compuestos de azufre incluidos en los reactantes.

El terminador de polimerización no se limita específicamente en tanto pueda retirar los grupos de yodo incluidos en el polímero polimerizado para terminar la polimerización, pero puede seleccionarse al menos uno preferiblemente del grupo que consiste en sulfuro de difenilo, éter de difenilo, bifenilo, benzofenona, disulfuro de dibenzotiazilo, compuestos de monoyodoarilo, benzotiazol, benzotiazolesulfenamida, tiuram, ditiocarbamato, y disulfuro de difenilo. Más preferiblemente puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en yodobifenilo, yodofenol, yodoanilina, yodobenzofenona, 2-mercaptobenzotiazol, 2,2'-ditiobisbenzotiazol, N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, 2-morfolinotibenzotiazol, N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetrametiltiuram, dimetiliditiocarbamato de zinc, dietiliditiocarbamato de zinc, disulfuro de dibenzotiazilo y disulfuro de difenilo.

Por otra parte, el compuesto aromático de diyoduro que puede usarse en la reacción de polimerización del poli(sulfuro de arileno) puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en diyodobenceno (DIB), diyodonaftaleno, diyodobifenilo, diyodobisfenol, y diyodobenzofenona, pero no se limitan a estos, y compuestos aromáticos de diyoduro donde un grupo alquilo o un grupo sulfona y similares se enlazan adicionalmente como un grupo sustituyente, o también puede usarse un heteroátomo tal como oxígeno o nitrógeno y similares que se encuentra contenido en el compuesto de arilo. Los compuestos aromáticos de diyoduro pueden encontrarse en la forma de diversos isómeros de acuerdo con la posición de enlace de los átomos de yodo, y compuestos tales como pDIB, 2,6-diyodonaftaleno, o p,p'-diyodobifenilo, donde los átomos de yodo se enlazan simétricamente en ambos extremos de la distancia más lejana, pueden ser los más preferibles.

Además, no se limitan los compuestos de azufre que pueden usarse. Comúnmente, el azufre existe como ciclooctaazufre (S8) a temperatura ambiente, pero también puede usarse cualquier azufre en estado sólido, comercialmente disponible.

Por otra parte, la reacción de polimerización puede progresar en condiciones que pueden iniciar una polimerización de reactantes en compuestos aromáticos de diyoduro y compuestos de azufre. Preferiblemente, la polimerización puede hacerse progresar en condiciones de incremento de temperatura y de reducción de presión y, en este caso, la reacción de polimerización puede hacerse progresar durante 1 a 30 horas mientras se incrementa la temperatura y se reduce la presión en las condiciones iniciales de reacción de temperatura de 180 a 250 °C y presión de 66,66 a 599,95 hPa hasta la temperatura final de 270 a 350 °C y la presión final de 0,00133 a 26.66 hPa.

Por otra parte, el procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con la forma de realización antes explicada puede incluir una etapa de mezcla de reactantes en forma fundida, que incluyen compuestos aromáticos de diyoduro, compuestos de azufre antes de la etapa de reacción de polimerización. La reacción de polimerización antes explicada se hace progresar como una polimerización en estado fundido que progresa en ausencia de un disolvente orgánico y, para hacer progresar la polimerización en estado fundido, se mezclan en forma previamente fundida reactantes que incluyen compuestos aromáticos de diyoduro y a continuación puede hacerse progresar la reacción de polimerización. Las condiciones de mezcla en estado fundido no se limitan en tanto pueden mezclarse en forma fundida todos los reactantes, pero preferiblemente el mezclado en forma fundida puede hacerse progresar a una temperatura de 130 a 200 °C.

Efectuando el mezclado en estado fundido antes de la polimerización, puede lograrse más fácilmente la polimerización en estado fundido.

Por otra parte, la reacción de polimerización puede hacerse progresar en presencia de un catalizador a base de nitrobenzeno. Adicionalmente, si se efectúa una etapa de mezclado en estado fundido antes de la reacción de polimerización, el catalizador puede agregarse en la etapa de mezclado en estado fundido. El catalizador a base de nitrobenzeno puede incluir 1,3-diiodo-4-nitrobenzeno, o 1-yodo-4-nitrobenzeno, y similares, pero no se limita a estos.

Además, el poli(sulfuro de arileno) preparado mediante el procedimiento explicado antes incluye una unidad de repetición de sulfuro de arileno y una unidad de repetición de disulfuro de arileno en el que la proporción en peso de la unidad de repetición de sulfuro de arileno : unidades de repetición de disulfuro de arileno es de 1 : 0,0001 a 1 : 0,05.

La presente invención también proporciona un producto fabricado moldeando el poli(sulfuro de arileno), en el que el producto puede estar en la forma de un conector de teléfono móvil, parte de transistor, parte de reproductor de DVD, parte relacionada con un sensor y similares, los cuales requieren alta precisión de moldeo.

El poli(sulfuro de arileno) de la presente invención puede elaborarse para obtener diversos productos moldeados mediante moldeo por inyección, moldeo por extrusión y similares. El producto moldeado puede incluir un producto moldeado por inyección, un producto moldeado por extrusión, un producto moldeado por soplado y similares. En este caso de moldeo por inyección, la temperatura de molde puede ser preferiblemente 30 °C o más, más preferiblemente 60 °C o más, aún más preferiblemente 80 °C o más en términos de cristalización y puede ser preferiblemente de 190 °C o menos, más preferiblemente de 170 °C o menos, aún más preferiblemente de 160 °C o menos en términos de modificación de la pieza de ensayo.

Por otra parte, el poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con las formas de realización anteriores y el poli(sulfuro de arileno) polimerizado de acuerdo con el procedimiento de preparación de la forma de realización explicada antes pueden reducir la temperatura de inyección debido al bajo punto de fusión y a la propiedad de viscosidad en estado fundido relativamente baja en comparación con el punto de fusión. Específicamente, de acuerdo con la presente invención, el moldeo por inyección puede efectuarse incluso a una temperatura por debajo del punto de fusión + 20 °C y, por lo tanto, la fluidez puede ser apropiada incluso a temperatura de inyección y puede minimizarse la generación de material excedente o rebaba. La presente invención permite moldeo de partes de precisión y permite la operación e incluso a baja temperatura de inyección disminuyendo, por lo tanto, la desgasificación.

Además, los productos pueden usarse como partes eléctricas y electrónicas, elemento de construcción, partes de automóvil, partes de máquina o necesidades diarias y similares. Asimismo, los productos moldeados por inyección pueden ser combinados con materiales de relleno tales como fibras de vidrio o material de relleno mineral y similares, y moldeados a continuación. El contenido de los materiales de relleno no es limitado, pero para mantener propiedades excelentes de la resina de poli(sulfuro de arileno) e incrementar simultáneamente la resistencia mecánica tal como la resistencia a la tracción y similares puede incluirse en la composición total de la combinación un contenido de 10 a 70 % en peso, preferiblemente 30 a 65 % en peso. Además, pueden incluirse aditivos comúnmente usados tales como lubricante o estabilizantes de oxidación y similares y no se limitan los tipos y contenidos.

Si el producto moldeado se proporciona como una película o una lámina, este puede transformarse en diversas películas o láminas que incluyen una película, lámina o similar que no han sido estiradas, que han sido estiradas uniaxialmente o estiradas biaxialmente. Si el producto moldeado es fibra, este puede transformarse en diversas fibras que incluyen fibra no estirada, estirada, ultra-estirada y similares, que pueden usarse como telas tejidas, tejido de punto, telas no tejidas (unión hilada, soplado del fundido, fibras segmentadas), cuerda, red y similares.

El poli(sulfuro de arileno) de la presente invención puede exhibir una capacidad excelente de tratamiento incluso a baja temperatura, disminuir la desgasificación y la generación de material excedente o rebaba y pueden moldearse satisfactoriamente en un producto que requiere alta precisión de moldeo y, por lo tanto, puede aplicarse de manera útil en el campo industrial de preparación de poli(sulfuro de arileno) y fabricación de un producto moldeado usando el mismo.

En lo sucesivo, la presente invención se explicará haciendo referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, pero el alcance de la invención no se limita a estos.

[Ejemplo comparativo] Polimerización de poli(sulfuro de arileno)

1. Poli(sulfuro de arileno) del ejemplo comparativo 1

Se preparó poli(sulfuro de arileno) de grado 0205P4 (Ticona Company). El polímero tenía una viscosidad (MV) de 700 poises, y punto de fusión TF de 282 °C.

2. Poli(sulfuro de arileno) del ejemplo comparativo 2

Se preparó poli(sulfuro de arileno) de grado Ryton P6 (Chevron Philips Company) el cual es poli(sulfuro de arileno) de grado polimerizado, polimerizado mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo comparativo 1, excepto que la MV es diferente. El polímero tenía una MV de 1100 poises, y TF de 281 °C.

3. Poli(sulfuro de arileno) del ejemplo comparativo 3

- 5 Se preparó poli(sulfuro de arileno) de grado hb grade (Deyang Company) el cual es poli(sulfuro de arileno) de grado polimerizado, polimerizado mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo comparativo 1, excepto que la MV es diferente. El polímero tenía una MV de 2000 poises, y TF de 280 °C.

[Ejemplo] Polimerización de poli(sulfuro de arileno)

1. Polimerización de poli(sulfuro de arileno) del ejemplo 1

- 10 Se mezclaron en estado fundido a 180 °C reactantes que incluían 4000 g de para-diyodobenceno, 10g de terminador de polimerización (disulfuro de benzotiazilo), 340 g de azufre y 5 g de un catalizador (1,3-diyodo-4-nitrobenceno). Se hizo progresar una reacción de polimerización mientras se incrementaba la temperatura de la mezcla de 180 °C a 300 °C, y se reducía la presión de presión atmosférica a 13,33 hPa. 5 horas después de que se inició la polimerización (cuando la polimerización alcanzó 95%), se introdujeron adicionalmente 5 g de azufre y se hizo progresar la polimerización durante 3 horas adicionales para obtener el polímero. El polímero producido tenía una MV de 700 poises, TF de 280 °C.

2. Polimerización de poli(sulfuro de arileno) del ejemplo 2

- 20 Se mezclaron en estado fundido a 180 °C reactantes que incluían 4000 g de para-diyodobenceno, 10 g de terminador de polimerización (disulfuro de benzotiazilo), 340 g de azufre y 10g de un catalizador (1,3-diyodo-4-nitrobenceno). Se hizo progresar una reacción de polimerización mientras se incrementaba la temperatura de la mezcla desde 180 °C a 300 °C, y se reducía la presión desde presión atmosférica a 13,33 hPa. 5 horas después de que se inició la polimerización (cuando la polimerización alcanzó 95 %), se introdujeron adicionalmente 10 g de azufre, y se hizo progresar la polimerización durante 3 horas adicionales para obtener el polímero. El polímero producido tenía una MV de 1100 poises, TF de 278 °C.

25 3. Polimerización de poli(sulfuro de arileno) del ejemplo 3

- 30 Se mezclaron en estado fundido a 180 °C reactantes que incluían 4000 g de para-diyodobenceno, 10 g de terminador de polimerización (disulfuro de benzotiazilo), 340 g de azufre y 15 g de un catalizador (1,3-diyodo-4-nitrobenceno). Se hizo progresar una reacción de polimerización mientras se incrementaba la temperatura de la mezcla desde 180 °C a 300 °C, y se reducía la presión desde presión atmosférica a 13,33 hPa. 5 horas después de que se inició la polimerización (cuando la polimerización alcanzó 95%), se introdujeron adicionalmente 15 g de azufre, y se hizo progresar la polimerización durante 3 horas adicionales para obtener el polímero. El polímero producido tenía una MV de 2000 poises, TF de 275 °C.

4. Polimerización de poli(sulfuro de arileno) del ejemplo 4

- 35 Se mezclaron en estado fundido a 180 °C reactantes que incluían 4000 g de para-diyodobenceno, 10 g de terminador de polimerización (disulfuro de benzotiazilo), 350 g de azufre y 15 g de un catalizador (1,3-diyodo-4-nitrobenceno). Se hizo progresar una reacción de polimerización mientras se incrementaba la temperatura de la mezcla desde 180 °C a 300 °C, y se reducía la presión desde presión atmosférica a 13,33 hPa. 5 horas después de que se inició la polimerización (cuando la polimerización alcanzó 95 %), se introdujeron adicionalmente 15 g de azufre y se hizo progresar la polimerización durante 3 horas adicionales para obtener el polímero. El polímero producido tenía una MV de 2000 poises, TF de 273 °C.

5. Polimerización de poli(sulfuro de arileno) del ejemplo 5

- 45 Se mezclaron en estado fundido a 180 °C reactantes que incluían 4000 g de para-diyodobenceno, 10 g de terminador de polimerización (disulfuro de benzotiazilo), 355 g de azufre y 15 g de un catalizador (1,3-diyodo-4-nitrobenceno). Se hizo progresar una reacción de polimerización mientras se incrementaba la temperatura de la mezcla desde 180 °C a 300 °C, y se reducía la presión desde presión atmosférica a 13,33 hPa. 5 horas después de que se inició la polimerización (cuando la polimerización alcanzó 95%), se introdujeron adicionalmente 15 g de azufre y se hizo progresar la polimerización durante 3 horas adicionales para obtener el polímero. El polímero producido tenía una MV de 2000 poises, TF de 270 °C.

- 50 Por otra parte, las compañías fabricantes de los ejemplos comparativos, y los reactantes y las cantidades agregadas, y las cantidades de compuestos de azufre introducidas adicionalmente durante la polimerización, y el tiempo de introducción en los ejemplos son recopilados en la siguiente tabla 1.

[Tabla 1]

Preparación de poli(sulfuro de arileno) de los ejemplos comparativos					
Ejemplo comparativo1	Grado 0205P4 (Ticona Company)				
Ejemplo comparativo2	Grado Ryton P6 (Chevron Philips Company)				
Ejemplo comparativo3	Grado hb (Deyang Company)				
Preparación de poli(sulfuro de arileno) de Ejemplos					
	Reactantes de Ejemplos			S introducido adicionalmente (g)	Tiempo de introducción de S adicional ***
	pDIB (g)	S/terminador de polimerización (g)	catalizador* (g)		
Ejemplo 1	4000	340/10	5	5	5h
Ejemplo 2	4000	340/10	10	10	5h
Ejemplo 3	4000	340/10	15	15	5h
Ejemplo 4	4000	350/10	15	15	5h
Ejemplo 5	4000	355/10	15	15	5h
(comentario) * como catalizador se usa 1, 3-diyodo-4-nitrobenceno. ** como el terminador de polimerización se usa disulfuro de benzotiazilo. *** El tiempo de introducción de S adicional se refiere al tiempo transcurrido después de que se inicia la reacción de polimerización.					

6. Inyección del poli(sulfuro de arileno) de los ejemplos comparativos 1 a 3

Los polímeros de los ejemplos comparativos 1, 2, 3 fueron inyectados respectivamente a 305 °C y fueron evaluados: la temperatura mínima de inyección, la fluidez, la generación de material excedente o rebaba y el contenido de gas fugado del producto moldeado por inyección.

7. Inyección del poli(sulfuro de arileno) de los ejemplos 1 a 5

Los polímeros de los ejemplos 1, 2, 3, 4, 5 fueron inyectados respectivamente a 305 °C y fueron evaluados: temperatura mínima de inyección, fluidez, generación de material excedente o rebaba y contenido de gas fugado del producto moldeado por inyección.

Por otra parte, en la tabla 2 se muestra la fluidez, generación de material excedente o rebaba y contenido de gas fugado de las muestras inyectadas a 305 °C. La fluidez, la generación de material excedente o rebaba y contenido de gas fugado de las muestras inyectadas a la temperatura mínima de inyección se muestran en la tabla 3. Adicionalmente, tal como se ha mencionado antes, la temperatura mínima de inyección se refiere a la temperatura más baja a la cual puede moldearse por inyección el polímero y en general puede estar a una temperatura de 20 °C más alta que el punto de fusión del polímero. Sin embargo, considerando la viscosidad en estado fundido y similares durante el moldeo por inyección, en adición al punto de fusión, si la viscosidad de polímero fundido es relativamente baja a una temperatura de 20 °C más alta que el punto de fusión, la temperatura mínima de inyección puede ser una temperatura por debajo de la temperatura de punto de fusión +20 °C. La temperatura mínima de inyección se determina por un valor experimental. La temperatura mínima de inyección de cada muestra se muestra en la siguiente tabla 3 y un procedimiento para medir la temperatura mínima de inyección es tal como se muestra en el siguiente ejemplo experimental.

[Ejemplo experimental]

Medición de propiedades de poli(sulfuro de arileno) de los ejemplos comparativos y ejemplos

1. Análisis de % en peso de disulfuro

Se quemó a 1000 °C una pequeña cantidad (aproximadamente 2 mg) de una muestra con AQF (por Automatic Quick Furnace o no rápido automático) para capturar ácido sulfúrico con una solución de absorción (solución de peróxido de hidrógeno), el cual fue ionizado a continuación, y después se separaron los iones de azufre en una columna con IC (cromatografía de iones), y el contenido de azufre fue cuantificado con un material estándar de ion de azufre (K₂SO₄). Se calculó la diferencia entre contenido de azufre analizado y contenido de azufre teórico en forma de disulfuro y los resultados se muestran en la tabla 3.

2. Análisis de viscosidad en estado fundido

Para el análisis de la propiedad de los polímeros sintetizados según los ejemplos comparativos y los ejemplos, se midió la viscosidad en estado fundido a TF +20 °C con un viscosímetro de disco giratorio. Para medir mediante el procedimiento de barrido de frecuencia se midió la frecuencia angular desde 0,6 a 500 rad/s, y la viscosidad 1,0 rad/s fue definida como viscosidad en estado fundido. Los valores de medición se muestran en la tabla 3.

3. Medición de punto de fusión (TF)

Se midió el punto de fusión utilizando calorimetría de barrido diferencial (DSC) mientras se incrementaba la temperatura desde 30 °C a 320 °C a una velocidad de 10 °C/min, se enfriaba a 30 °C, y a continuación se incrementaba la temperatura nuevamente desde 30 °C a 320 °C a una velocidad de 10 °C/min. Los valores de medición se muestran en la tabla 2.

4. Medición de la fluidez del polímero (ensayo de espiral)

Se usó un ensayo de espiral, usado comúnmente para medir fluidez de polímero polimerizado. Para hacer avanzar la prueba, se fundió PPS de tipo pella en una máquina de moldeo por inyección y a continuación se estableció una presión máxima de inyección de 1600 kgf/cm², una cantidad de carga de inyección de 20 ml, una velocidad de inyección de 30 mm/s, una presión de inyección sostenida de 1550 kgf/cm², y se cambió la temperatura de inyección 305 °C (en base al barril).

Por otra parte, el molde usado en la prueba de fluidez (ensayo de espiral) incluye trayectorias de flujo en espiral de forma de semi-cilindro como el túnel de un camino, donde el radio de la trayectoria de flujo es de 3 mm, la longitud de la trayectoria de flujo desde 150 cm. Después de que se inyecta el polímero desde la parte media, el radio aumenta gradualmente y como la fluidez es excelente el polímero sigue fluyendo.

Después del ensayo de espiral, la longitud final del producto moldeado, separado del molde en forma de espiral fue medida para medir la fluidez del polímero y el valor de medición es tal como se muestra en la tabla 2. Además, a temperatura mínima de inyección de cada resina, el ensayo de espiral progresó mientras se establecían las condiciones restantes del mismo. Los resultados de ensayo de espiral de inyectar a temperatura mínima de inyección son tal como se muestran en la tabla 3. Por otra parte, la temperatura mínima de inyección de cada muestra es tal como se describe en el siguiente numeral '7. Procedimiento de medición de temperatura mínima de inyección', y la temperatura mínima de inyección es la temperatura apropiada de inyección de cada resina. Además, la máquina de moldeo por inyección usada es el modelo con la denominación FN2000, fabricada por Nissei Company.

5. Medición de material excedente o rebaba formados durante la fabricación del producto moldeado

Usando los polímeros de los ejemplos comparativos y los ejemplos, excepto una forma principal del molde usada en el ensayo de espiral a 305 °C y temperatura mínima de inyección, se cortó una parte delgada entre la placa frontal y la placa posterior, se midió la cantidad de generación de material excedente o de rebaba y los resultados se describen en las siguientes tablas 2 y 3.

6. Medición de desgasificación

Para evaluar la diferencia de acuerdo con los ejemplos y los ejemplos comparativos fue sellada una cierta cantidad (2 g) de la muestra moldeada por inyección en espiral en un vial de sello de 20 ml, se calentó a 180 °C durante 30 minutos con equipo HS (Head Space) y a continuación el gas generado fue transferido automáticamente a GC/MS (cromatografía de gases-espectrómetro de masas) y a continuación cada ingrediente fue separado con una columna capilar y analizado cuantitativamente y el contenido de cada ingrediente en la muestra fue analizado cualitativamente usando material estándar (benzotiazol). Como muestra fue usado un producto moldeado para medir material excedente o rebaba y los resultados de medición se muestran en las tablas 2 y 3.

7. Procedimiento de medición de temperatura mínima de inyección

En general, la temperatura mínima de inyección puede estar alrededor de 20 °C del punto de fusión de PPS. Sin embargo, considerando la viscosidad en estado fundido al moldear por inyección, además del punto de fusión, si la viscosidad en estado fundido es baja a una temperatura de 20 °C más alta que el punto de fusión, la temperatura mínima de inyección puede establecerse más baja. Además, el siguiente experimento fue repetido más de tres veces para determinar la temperatura mínima de inyección de cada muestra. La temperatura más baja de inyección que fue medida para las resinas de los ejemplos comparativos y los ejemplos se muestran en la tabla 3.

La temperatura mínima de inyección fue determinada experimentalmente a la temperatura más baja a la cual el husillo se hace rotar en una dirección inversa cuando se dosifica la resina y la resina fundida puede cargarse en un barril y, a esta temperatura, debe alcanzarse una inyección continua. Para referencia, si la temperatura de barril es demasiado baja y la resina no se disuelve de manera suficiente, puede no alcanzarse una dosificación o una inyección continua.

[Tabla 2]

	M.V. (poises)	Tm(°C)	Fluidez (cm)	Generación de material excedente o rebaba	Cantidad de gasificación (ppm)
Ejemplo comparativo1	700	282	60	0.69	732
Ejemplo comparativo2	1100	281	57	0.42	901
Ejemplo comparativo3	2000	280	55	0.53	810
Ejemplo 1	700	280	58	0.65	590
Ejemplo 2	1100	278	51	0.51	510
Ejemplo 3	2000	275	48	0.40	550
Ejemplo 4	2000	273	54	0.46	680
Ejemplo 5	2000	270	60	0.53	710

[Tabla 3]

	Peso de disulfuro (%)	Temperatura mínima de inyección (°C)	Fluidez (cm)	Cantidad de generación de material excedente o de rebaba (g)	Cantidad de gasificación (ppm)
Ejemplo comparativo1	0	300	58	0.65	620
Ejemplo comparativo2	0	300	55	0.38	810
Ejemplo comparativo3	0	300	53	0.48	700
Ejemplo 1	0.4	295	50	0.34	400
Ejemplo 2	0.7	293	45	0.23	310
Ejemplo 3	1.0	290	45	0.1	240

Tal como se muestra en la tabla 2, se confirma que, a la misma temperatura de inyección de 305 °C, la fluidez y la cantidad de generación de material excedente o rebaba es similar en los ejemplos comparativos y los ejemplos, pero la cantidad de desgasificación es más pequeña en los ejemplos.

- 5 Además, tal como se muestra en la tabla 3, se confirma que la resina de poli(sulfuro de arileno) que incluye una unidad de repetición de disulfuro de los ejemplos puede reducir la temperatura mínima de inyección y cuando se moldean productos a temperatura mínima de inyección puede reducirse la fluidez excesiva y, por lo tanto, puede reducirse la generación de material excedente o rebaba y la desgasificación puede reducirse mucho en comparación con los ejemplos comparativos.

REIVINDICACIONES

1. Poli(sulfuro de arileno) que comprende una unidad de repetición de sulfuro de arileno y una unidad de repetición de disulfuro de arileno, en el cual la proporción en peso de la unidad de repetición de sulfuro de arileno : unidad de repetición de disulfuro de arileno es de 1 : 0,0001 a 1 : 0,05, en el que el grado de dispersión como se define mediante el cociente del peso molecular promedio en peso por el peso molecular promedio en número es de 2,0 a 4,0,
2. Poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la unidad de repetición de sulfuro de arileno se incluye en el contenido de 95 a 99,99 % en peso, en base al peso total del poli(sulfuro de arileno).
3. Poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la unidad de repetición de disulfuro de arileno se incluye en el contenido de 0,01 a 5 % en peso, en base al peso total del poli(sulfuro de arileno).
4. Poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el poli(sulfuro de arileno) tiene un peso molecular promedio en número de 3000 a 1000000,
5. Poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el poli(sulfuro de arileno) tiene un punto de fusión de 265 a 285 °C.
6. Poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual el poli(sulfuro de arileno) tiene una viscosidad en estado fundido de 300 a 4000 poises, tal como se mide mediante un viscosímetro de disco giratorio a una temperatura de punto de fusión +20 °C.
7. Poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la longitud de un producto moldeado por inyección que se obtiene fundiendo el poli(sulfuro de arileno) en una máquina de moldeo por inyección y a continuación moldeándolo por inyección en un molde en espiral con un radio de trayectoria de flujo de 3 mm y una longitud de trayectoria de flujo de 150 cm, a presión máxima de inyección de 1600 kgf/cm², cantidad de llenado de inyección de 20 ml, velocidad de inyección de 30 mm/s, presión de inyección sostenida de 1550 kgf/cm², y temperatura mínima de inyección, es de 50 cm o menos.
8. Un procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) de la reivindicación 1, que comprende (a) hacer reaccionar los reactantes de polimerización, que comprenden compuestos aromáticos de diyoduro y compuestos de azufre; y (b) introducir adicionalmente de 0,1 a 20 partes en peso de compuestos de azufre, en base a las 100 partes en peso de los compuestos de azufre en los reactantes, mientras progresa la reacción de polimerización, en el que los compuestos de azufre se introducen adicionalmente cuando se logra una polimerización de 30 a 99%.
9. El procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual los compuestos de azufre se introducen adicionalmente cuando la polimerización se logra en 30 a 90% o más.
10. El procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual los compuestos de azufre se introducen más de una vez durante la polimerización.
11. El procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual los compuestos aromáticos de diyoduro en los reactantes se incluyen en el contenido de 0,9 moles o más, en base a los compuestos de azufre.
12. El procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con la reivindicación 8, el cual comprende además agregar de 1 a 20 partes en peso de un terminador de polimerización, en base a 100 partes en peso de los compuestos de azufre en los reactantes, en (a) la etapa de reacción de polimerización.
13. El procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual el terminador de polimerización es al menos uno seleccionado del grupo consistente en sulfuro de difenilo, éter de difenilo, bifenilo, benzofenona, disulfuro de dibenzotiazol, compuestos de mono-yodo-arilo, benzotiazol, benzotiazol-sulfenamida, tiuram, ditiocarbamato y disulfuro de difenilo.
14. El procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual el compuesto aromático de diyoduro es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en diyodo-benceno, diyodo-naftaleno, diyodo-bifenilo, diyodo-bisfenol, y diyodobenzofenona.
15. El procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual la reacción de polimerización se efectúa durante 1 a 30 horas mientras se incrementa la temperatura y se disminuye la presión en las condiciones iniciales de reacción de temperatura de 180 a 250 °C y presión de 66,66 a 599,95 hPa hasta la temperatura final de 270 a 350 °C y la presión final de 0,00133 a 26,66 hPa.

- 5
16. El procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende además mezclar en estado fundido los reactantes que incluyen los compuestos aromáticos de diyoduro y los compuestos de azufre, antes de la reacción de polimerización.
 17. El procedimiento de preparación de poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual la reacción de polimerización progresa en presencia de un catalizador a base de nitrobenzono.
 18. Un producto fabricado moldeando el poli(sulfuro de arileno) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
 19. El producto de acuerdo con la reivindicación 18, donde el producto se encuentra en la forma de un producto moldeado, una película, una lámina o una fibra.