

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 636**

51 Int. Cl.:

**C08L 81/02** (2006.01)  
**C08G 75/02** (2006.01)  
**C08L 29/04** (2006.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)  
**C08J 5/00** (2006.01)  
**C08G 75/04** (2006.01)  
**C08K 5/5313** (2006.01)  
**C08L 63/00** (2006.01)  
**C08L 77/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.09.2013 PCT/KR2013/008450**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14046483**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2013 E 13840059 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 2899234**

54 Título: **Composición de resina de poli(sulfuro de arileno) y artículo formado**

30 Prioridad:

**19.09.2012 KR 20120104007**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.03.2020**

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)  
Sampyeong-dong, 310 Pangyo-ro, Bundang-gu  
Seongnam-si, Gyeonggi-do 463-400, KR**

72 Inventor/es:

**LEE, SE-HO y  
KIM, SUNG-GI**

74 Agente/Representante:

**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

ES 2 745 636 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**

Composición de resina de poli(sulfuro de arileno) y artículo formado.

**5 [Campo técnico]**

La presente invención se refiere a una composición de resina de poli(sulfuro de arileno) que muestra excelentes propiedades debido a una compatibilidad más mejorada con otros materiales poliméricos o rellenos, y a un artículo formado.

10

**[Antecedentes de la invención]**

Actualmente, el poli(sulfuro de arileno) es un plástico obtenido mediante ingeniería representativa, y la demanda de los productos que se usan en un entorno de alta temperatura y corrosivo, o de los artículos electrónicos, está creciendo debido a su elevada resistencia térmica y resistencia química, resistencia a la llama, aislamiento eléctrico, etc.

15

Entre los polisulfuros de arileno, el polisulfuro de fenileno (PPS) es actualmente el único comercialmente en venta. El procedimiento de preparación comercial de PPS que es aplicable hasta el momento es el método de llevar a cabo una polimerización en disolución de p-diclorobenceno (pDCB) y sulfuro de sodio en un disolvente orgánico polar, tal como N-metilpirrolidona. El método es conocido como el proceso de Macallum.

20

Sin embargo, cuando el poli(sulfuro de arileno) se prepara mediante el proceso de Macallum de tal tipo de polimerización en disolución, se puede formar un subproducto de tipo salino en un procedimiento de polimerización en disolución usando sulfuro de sodio, y de este modo existe la desventaja de requerir un procedimiento de lavado o de secado para eliminar un subproducto de tipo salino o un disolvente orgánico residual. Además, puesto que el poli(sulfuro de arileno) preparado mediante tal proceso de Macallum presenta una forma de polvo, puede disminuir la procesabilidad posterior y el tratamiento. Además, en el caso del poli(sulfuro de arileno) preparado mediante el proceso de Macallum, el poli(sulfuro de arileno) incluye una cantidad considerable de cadenas poliméricas de tipo oligómero que presentan un peso molecular bajo, y de este modo existe el problema de que disminuye la procesabilidad debido a que se produce una cantidad considerable de mezcla excedente cuando se forma un artículo que requiere un grado elevado de precisión, y se requirió un procedimiento separado para eliminarlo.

25

30

En consecuencia, se sugirió un método de polimerizar en estado fundido un reactante que incluye compuestos diyodoaromáticos y azufre elemental como el método para preparar el poli(sulfuro de arileno) tal como PPS y similar. Tal método no forma un subproducto de tipo salino, y no usa un disolvente orgánico en el procedimiento de preparación del poli(sulfuro de arileno), y de este modo no requiere un procedimiento adicional para eliminarlos. Además, puesto que el poli(sulfuro de arileno) preparado finalmente presenta una forma de pelete, existe la ventaja de una fácil procesabilidad y un buen tratamiento.

35

40

Sin embargo, en el caso del poli(sulfuro de arileno) preparado mediante el método de polimerización en estado fundido, los finales de la cadena principal estaban compuestos de yodo y la mayoría de grupos arilo (representativamente, benceno). Por lo tanto, existía la desventaja de que tal poli(sulfuro de arileno) fuese inferior en la compatibilidad con otros materiales poliméricos o toda clase de refuerzos o rellenos como fibra de vidrio y similar, debido a las características de su estructura de cadena principal.

45

Debido a esto, era difícil componer el poli(sulfuro de arileno), preparado mediante el método de polimerización en estado fundido, con otros materiales poliméricos o rellenos para asegurar propiedades optimizadas adecuadas a diversos usos, y fue difícil mostrar propiedades optimizadas incluso si se componía con ellos. Debido a tal problema, en el caso de la composición de resina de poli(sulfuro de arileno) conocida previamente, ciertamente era difícil mostrar propiedades suficientes adecuadas para el uso, y las aplicaciones para los diversos usos eran limitadas.

50

Y se ha requerido continuamente desarrollar un poli(sulfuro de arileno) que muestra una reducción de la aparición de mezcla excedente y una procesabilidad más excelente cuando se pretende preparar un artículo que requiera un grado elevado de precisión.

55

El documento EP0458462 describe una composición de resina de poli(sulfuro de arileno) que presenta una resistencia mejorada al impacto y rigidez y utilidad como plástico obtenido mediante ingeniería preparado mezclando los siguientes componentes (expresándose todas las cantidades con respecto a 100 partes en peso del total de los mencionados componentes) 99 a 20 partes en peso de una resina de poli(sulfuro de arileno), 1 a 80 partes en peso de una resina de poliamida, 0.5 a 50 partes en peso de un copolímero de olefina que comprende una alfa-olefina y un éster glicídico de un ácido alfa,beta-insaturado, 0.01 a 5 partes en peso de un compuesto de alcoxisilano, y 0 a 400 partes en peso de un relleno fibroso, pulverulento o escamoso.

60

65

El documento US2009275683 describe una composición de resina termoplástica retardante de la llama que incluye

alrededor de 100 partes en peso de una resina mixta que incluye alrededor de 10 a alrededor de 90% en peso de una resina de poliamida aromática y alrededor de 10 a alrededor de 90% en peso de una resina de polisulfuro de fenileno, alrededor de 0.5 a alrededor de 30 partes en peso de un retardante de la llama de tipo sal metálica de ácido fosfínico, y alrededor de 10 a alrededor de 100 partes en peso de un relleno.

Los documentos WO2011142557 y EP2570449 describen un poli(sulfuro de arileno) en el que una relación de un área del pico de una cadena polimérica de un segundo poli(sulfuro de arileno), que presenta un peso molecular igual o menor que el peso molecular del pico máximo, a un área del pico de una cadena polimérica de un primer poli(sulfuro de arileno), que presenta un peso molecular igual o mayor que el peso molecular del pico máximo, es 1.3 o menos en la distribución de pesos moleculares del poli(sulfuro de arileno), según se mide mediante cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como patrón.

Los documentos WO201111983 y EP2546281 describen un poli(sulfuro de arileno) que comprende una unidad repetitiva de sulfuro de arileno y una unidad repetitiva de disulfuro de arileno, y la relación en peso de la unidad repetitiva de sulfuro de arileno:la unidad repetitiva de disulfuro de arileno es 1:0.0001 a 1:0.05.

El documento WO2008082267 describe un procedimiento para producir poli(sulfuro de arileno) (PAS), y una resina de PAS producida a partir del mismo, y más específicamente, a un procedimiento para preparar poli(sulfuro de arileno), que incluye las etapas de: a) fundir y mezclar una composición que incluye azufre sólido, compuestos arílicos yodados, y un terminador de la polimerización; b) polimerizar la mezcla fundida de la etapa a) durante 1 a 30 horas mientras se incrementa la temperatura y se disminuye la presión desde las condiciones de reacción iniciales de una temperatura de 180 a 250°C y una presión de 50 a 450 Torr hasta unas condiciones de reacción finales de una temperatura de 270 a 350°C y una presión de 0.001 a 20 Torr; y c) calentar el producto de reacción de la etapa b) a una temperatura de 270 a 350°C durante 1 a 25 horas. El procedimiento de la resina de poli(sulfuro de arileno) incluye además una etapa de calentar el producto polimerizado a una temperatura elevada tras la etapa de polimerización, y usa el terminador de la polimerización en una cantidad adecuada para controlar el peso molecular del poli(sulfuro de arileno).

El documento WO2008082265 describe un poli(sulfuro de arileno) que se prepara a partir de una composición que incluye 100 partes en peso de azufre sólido, 500 a 10,000 partes en peso de compuestos arílicos yodados, y 0.03 a 30 partes en peso de un terminador de la polimerización que contiene azufre con respecto a 100 partes en peso del azufre sólido, y presenta una temperatura de fusión ( $T_m$ ) de 255 a 285°C, y una luminosidad de 40 o más según se define mediante el modelo de color CIE Lab, y un procedimiento para prepararlo. La resina de PAS se prepara a partir de una composición que incluye un terminador de la polimerización que contiene azufre.

El documento EP2380921 describe un método para preparar poli(sulfuro de arileno), en el que el poli(sulfuro de arileno) se prepara mediante una reacción de polimerización de reactantes que incluyen un compuesto diyodoaromático y un compuesto de azufre, incluyendo el método: añadir además 0.01 a 10.0% en peso de disulfuro de difenilo con respecto al peso del poli(sulfuro de arileno) a los reactantes, para formar el poli(sulfuro de arileno) que presenta un punto de fusión de 265 a 320°C.

El documento US4792600 describe un procedimiento para preparar un copoli(sulfuro de arileno) que corresponde a la estructura  $[(-A-S)-1-x(-A-S-S-x)]_n$ , en la que x está en el intervalo de 0.5 a 0.001, haciendo reaccionar una mezcla de un compuesto diyodoaromático y azufre elemental en presencia de una cantidad catalítica de un nitrocompuesto aromático.

### **[Sumario de la invención]**

Un aspecto de la presente invención es proporcionar una composición de resina de poli(sulfuro de arileno) que muestra buena procesabilidad y excelentes propiedades debido a su miscibilidad más mejorada con otros materiales poliméricos o rellenos.

Es otro aspecto de la presente invención proporcionar un artículo formado que incluye la composición de resina de poli(sulfuro de arileno) y que muestra las propiedades optimizadas para su uso, y un método de preparación del mismo.

La presente invención proporciona una composición de resina de poli(sulfuro de arileno), que incluye un poli(sulfuro de arileno) que incluye una unidad repetitiva de disulfuro en las unidades repetitivas de la cadena principal; y por lo menos un componente seleccionado del grupo que consiste en una resina termoplástica, un elastómero termoplástico, y un relleno, en la que el poli(sulfuro de arileno) incluye un grupo carboxilo (-COOH) o un grupo amina (-NH<sub>2</sub>) enlazado a por lo menos parte de los grupos terminales de la cadena principal.

La presente invención asimismo proporciona un método para preparar un artículo formado, que incluye la etapa de extruir dicha composición de resina de poli(sulfuro de arileno).

La presente invención asimismo proporciona un artículo formado que incluye dicha composición de resina de

poli(sulfuro de arileno).

En la presente memoria en adelante, se explican con mayor detalle la composición de resina de poli(sulfuro de arileno) según una forma de realización específica de la invención, el artículo formado que la incluye, y el método de preparación de los mismos.

En la presente descripción, "incluir" o "comprender" significa incluir cualesquiera componentes (o ingredientes) sin limitación particular, excepto que no haya ninguna mención particular de ellos, y no se puede interpretar que significa la exclusión de una adición de otros componentes (o ingredientes).

Según una forma de realización de la invención, se proporciona una composición de resina de poli(sulfuro de arileno), que incluye un poli(sulfuro de arileno) que incluye una unidad repetitiva de disulfuro en las unidades repetitivas de la cadena principal; y por lo menos un componente seleccionado del grupo que consiste en una resina termoplástica, un elastómero termoplástico, y un relleno.

En tal composición de resina de poli(sulfuro de arileno), la unidad repetitiva de disulfuro puede significar la unidad repetitiva de polidisulfuro de arileno de fórmula general 2, que incluye el enlace de disulfuro (enlace -S-S-) en lugar del enlace de sulfuro en la unidad repetitiva del poli(sulfuro de arileno) general representado por la fórmula general 1:



en las fórmulas generales 1 y 2, Ar representa un grupo arileno sustituido o no sustituido.

Así, puesto que el poli(sulfuro de arileno) incluido en la composición de resina de una forma de realización presenta la unidad repetitiva de disulfuro, es posible evitar que se incluya en el poli(sulfuro de arileno) la cadena polimérica de tipo oligómero que presenta un peso molecular excesivamente bajo. Parece debido a que el enlace de disulfuro en la unidad repetitiva de disulfuro provoca continuamente una reacción de transferencia de azufre entre las cadenas poliméricas del poli(sulfuro de arileno), y puede homogeneizar el peso molecular de las cadenas poliméricas del poli(sulfuro de arileno) en el conjunto. Como resultado, el poli(sulfuro de arileno) incluido en la composición de resina de una forma de realización puede incluir mínimamente las cadenas poliméricas de tipo oligómero que presentan un peso molecular excesivamente bajo, y puede mostrar una curva de distribución de pesos moleculares relativamente estrecha y simétrica próxima a una distribución normal, debido a que se homogeneiza la distribución de pesos moleculares de todas las cadenas poliméricas. Por lo tanto, la composición de resina de una forma de realización que incluye el poli(sulfuro de arileno) puede mostrar una aparición reducida de mezcla excedente y una procesabilidad más mejorada, incluso cuando se usa para preparar un artículo que requiere un grado elevado de precisión.

Y, la unidad repetitiva de disulfuro puede estar incluida en la cantidad de hasta 3% en peso, 0.01 a 3.0% en peso, o 0.1 a 2.0% en peso, basado en todo el poli(sulfuro de arileno). Según esto, se puede optimizar el efecto de la mejora de la procesabilidad de la unidad repetitiva de disulfuro, y es posible evitar que las propiedades del poli(sulfuro de arileno) empeoren debido a la unidad repetitiva de disulfuro mucho más excesiva.

Y, aunque se explica con mayor detalle a continuación, en la composición de resina de una forma de realización, el poli(sulfuro de arileno) puede ser el que se prepara añadiendo poco a poco un inhibidor de la polimerización; más específicamente, el poli(sulfuro de arileno) puede ser el que se prepara polimerizando en estado fundido un reactante que incluye compuestos diyodoaromáticos y azufre elemental mientras se añade poco a poco el inhibidor de la polimerización, dividido en 2 veces o más.

En el contexto de la presente invención se revela que un poli(sulfuro de arileno) que mostró mejor compatibilidad con otros materiales poliméricos o rellenos, y se pudo componer con diversos materiales y pudo obtener propiedades optimizadas adecuadas para los diversos usos, se pudo obtener añadiendo poco a poco el inhibidor de la polimerización, en el procedimiento de preparación de un poli(sulfuro de arileno) polimerizando en estado fundido un reactante que incluye un compuesto diyodoaromático y azufre elemental.

Parece que está provocado por el principio teórico descrito a continuación.

Cuando se añade el inhibidor de la polimerización en el procedimiento de la polimerización en estado fundido, se forman yodomoléculas en los extremos de las cadenas poliméricas. En este momento, la reactividad del yodo formado en el extremo de la cadena polimérica se puede incrementar debido a que la etapa final de la reacción, en la que se añade el inhibidor de la polimerización, se lleva a cabo a una temperatura elevada de alrededor de 300°C. Por lo tanto, tal yodo puede provocar la generación de estructura ramificada o de enlace reticulado de la cadena polimérica, y, si el inhibidor de la polimerización se le añade poco a poco, el yodo formado se puede eliminar de forma más efectiva que cuando el inhibidor de la polimerización se añade a la vez, y la generación de la estructura ramificada o del enlace reticulado se puede suprimir mejor. Como resultado, se puede mejorar la

linealidad de la cadena polimérica de poli(sulfuro de arileno), y de este modo es posible obtener el poli(sulfuro de arileno) que muestra mejor compatibilidad con otros materiales poliméricos o rellenos, y se puede componer con diversos materiales y puede obtener propiedades optimizadas adecuadas para los diversos usos.

5 A partir del resultado de la investigación continua en el contexto de la presente invención, se reveló que un poli(sulfuro de arileno), que mostró mejor compatibilidad con otros materiales poliméricos o rellenos y se pudo componer con diversos materiales y pudo obtener propiedades optimizadas adecuadas para diversos usos, se pudo obtener introduciendo los grupos terminales específicos en el procedimiento para preparar un poli(sulfuro de arileno) polimerizando en estado fundido un reactante que incluye un compuesto diyodoaromático y azufre  
10 elemental.

Es decir, en el caso del poli(sulfuro de arileno) preparado mediante el método de polimerización en estado fundido anterior, los extremos de la cadena principal estaban compuestos de yodo y mayoritariamente grupos arilo (representativamente, benceno). Por lo tanto, existía la desventaja de que tal poli(sulfuro de arileno) era inferior en  
15 la compatibilidad con otros materiales poliméricos o todo tipo de refuerzos o rellenos, como fibra de vidrio y similares, debido a las características de su estructura de cadena principal.

Para el poli(sulfuro de arileno) que incluye un grupo carboxilo (-COOH) o un grupo amina (-NH<sub>2</sub>) enlazado a por lo menos parte de los grupos terminales de la cadena principal, como se usa en la composición principal de sulfuro polimérico de la presente invención, se reconoce que muestra una excelente compatibilidad con otros materiales poliméricos o rellenos debido a la existencia del grupo reactivo. Como resultado, en el caso de la composición de resina que incluye otros materiales poliméricos, tal como una resina termoplástica o un elastómero termoplástico o un relleno en compañía con el poli(sulfuro de arileno), se muestra un incremento de la propiedad optimizada causada por el mezclamiento (por ejemplo, composición) con otros materiales, a la vez que presenta una buena  
20 resistencia al calor y resistencia química únicas al poli(sulfuro de arileno) y excelentes propiedades mecánicas, y de este modo hace posible proporcionar un artículo formado que presenta propiedades excelentes adecuadas para diversos usos. Por lo tanto, las composiciones de resina de poli(sulfuro de arileno) se pueden aplicar a diversos usos en virtud de la composición de resina de una forma de realización.

30 Finalmente, la composición de resina de una forma de realización apenas genera mezclas excedentes, y muestra excelente procesabilidad cuando forma un artículo que requiere un grado elevado de precisión, y puede mostrar un efecto sinérgico más excelente de composición, debido a la buena compatibilidad del poli(sulfuro de arileno) y otros materiales, y de este modo hace posible proporcionar un artículo formado que presenta las propiedades adecuadas para diversos usos.

35 El poli(sulfuro de arileno) incluido en la composición de resina de una forma de realización puede mostrar el pico de 1600 a 1800 cm<sup>-1</sup> derivado de grupos carboxilo de los extremos de la cadena principal, o el pico de 3300 a 3500 cm<sup>-1</sup> derivado del grupo amina, en un espectro de FR-IR, cuando se analiza con espectroscopía de FT-IR. En este momento, la intensidad del pico de 1600 a 1800 cm<sup>-1</sup>, o del pico de 3300 a 3500 cm<sup>-1</sup>, puede corresponder a la  
40 cantidad de grupos carboxilo o grupos amina conectados a los extremos de la cadena principal.

Según un ejemplo, en el espectro de FT-IR del poli(sulfuro de arileno) de una forma de realización, si se supone la altura del pico de estiramiento del anillo mostrado a 1400 a 1600 cm<sup>-1</sup> como la intensidad de 100%, la intensidad de altura relativa del pico de 1600 a 1800 cm<sup>-1</sup>, o de 3300 a 3500 cm<sup>-1</sup>, puede ser 0.001 a 10%, 0.01 a 7%, 0.1 a 4%, o 0.5 a 3.5%. En este momento, el pico de estiramiento del anillo mostrado a 1400 a 1600 cm<sup>-1</sup> puede ser el que deriva del grupo arileno, tal como fenileno, y similar, incluido en la cadena principal del poli(sulfuro de arileno). Puesto que la intensidad de la altura del pico de alrededor de 1600 a 1800 cm<sup>-1</sup> derivado de grupos carboxilos, o del pico de 3300 a 3500 cm<sup>-1</sup> derivado de grupos aminas, es 0.001 a 10%, 0.01 a 7%, 0.1 a 4%, o 0.5 a 3.5% en comparación con la intensidad de la altura del pico derivado del grupo arileno (por ejemplo, grupo fenileno), el  
45 poli(sulfuro de arileno) incluido en la composición de resina de una forma de realización puede mostrar buena compatibilidad con otros materiales poliméricos o rellenos, y puede mantener excelentes propiedades únicas para el poli(sulfuro de arileno). Por lo tanto, la composición de resina de una forma de realización puede exhibir un efecto sinérgico mucho mejor según la composición del poli(sulfuro de arileno) con otros materiales poliméricos o rellenos.  
50

55 Por otra parte, la temperatura de fusión del poli(sulfuro de arileno) incluido en la composición de resina de una forma de realización puede ser 265 a 290°C, 270 a 285°C, o 275 a 283°C. Debido a tal intervalo de temperatura de fusión, el poli(sulfuro de arileno) de una forma de realización obtenido mediante el método de polimerización en estado fundido, en el que se introduce el grupo carboxilo o grupo amina, puede mostrar una excelente resistencia al calor y retardo de la llama.  
60

Y, el peso molecular medio en número del poli(sulfuro de arileno) puede ser 5,000 a 50,000, 8,000 a 40,000, o 10,000 a 30,000. El índice de polidispersidad definido como el peso molecular medio ponderal dividido entre el peso molecular medio en número puede ser 2.0 a 4.5, 2.0 a 4.0, o 2.0 a 3.5. Debido a que el poli(sulfuro de arileno) de una forma de realización presenta tal índice de polidispersidad e intervalo de pesos moleculares, puede mostrar  
65 excelentes propiedades mecánicas y procesabilidad, y se puede procesar en diversos artículos formados para

diversos usos.

Además, el poli(sulfuro de arileno) anterior de una forma de realización puede tener la viscosidad en estado fundido de 10 a 50,000 poise, 100 a 20,000, o 300 a 10,000, que se mide con un viscosímetro giratorio a 300°C. El poli(sulfuro de arileno) que presenta tal viscosidad en estado fundido, y la composición de resina de una forma de realización que lo incluye, pueden mostrar propiedades mecánicas superiores junto con una excelente procesabilidad.

Por ejemplo, el poli(sulfuro de arileno) incluido en la composición de resina de una forma de realización puede tener la resistencia a la tracción de 100 a 900 kgf/cm<sup>2</sup>, 200 a 800 kgf/cm<sup>2</sup>, o 300 a 700 kgf/cm<sup>2</sup>, que se mide según ASTM D 638, y el alargamiento de 1 a 10%, 1 a 8%, o 1 a 6%, que se mide según ASTM D 638. Además, el poli(sulfuro de arileno) de una forma de realización puede tener la resistencia a la flexión de 100 a 2,000 kgf/cm<sup>2</sup>, 500 a 2,000 kgf/cm<sup>2</sup>, o 1,000 a 2,000 kgf/cm<sup>2</sup>, que se mide según ASTM D 790, y la resistencia al impacto de 1 a 100 J/m, 5 a 50 J/m, o 10 a 20 J/m, que se mide según ASTM D 256. Así, el poli(sulfuro de arileno) de una forma de realización puede mostrar buena compatibilidad con otros materiales poliméricos o rellenos, y puede exhibir excelentes propiedades. Junto con esto, la composición de resina de una forma de realización puede exhibir un mayor efecto sinérgico causado por la composición de cada componente, y excelentes propiedades adecuadas a los diversos usos, debido a que puede mostrar una excelente compatibilidad con otros materiales poliméricos y rellenos descritos anteriormente.

Por otra parte, la composición de resina de una forma de realización incluye otro material polimérico, tal como una resina termoplástica o un elastómero termoplástico o un relleno, junto con el poli(sulfuro de arileno) que incluye grupo carboxilo o grupo amina enlazado a los extremos de la cadena principal. En este momento, como ejemplo de material polimérico que se puede incluir en la composición de resina de una forma de realización, existen diversas resinas termoplásticas, tales como resinas a base de alcohol polivinílico, resinas a base de cloruro de vinilo, resinas a base de poliamidas, resinas a base de poliolefinas, resinas a base de poliésteres, y similares; o diversos elastómeros termoplásticos tales como elastómeros a base de poli(cloruro de vinilo), elastómeros a base de poliolefinas, elastómeros a base de poliuretano, elastómeros a base de poliésteres, elastómeros a base de poliamidas, elastómeros a base de polibutadieno, y similares.

Y, como el relleno que se puede incluir en la composición de resina, se puede usar un tipo de fibra, un tipo de perla, un tipo de laminilla, o un tipo de polvo de relleno orgánico o inorgánico; como ejemplo específico de la misma, existen diversos refuerzos/rellenos tales como fibra de vidrio, fibra de carbono, fibra de boro, perla de vidrio, laminilla de vidrio, talco, carbonato de calcio, y similares. Entre los rellenos, se puede usar representativamente fibra de vidrio o fibra de carbono, y la superficie de la fibra de vidrio y similar se puede tratar o no tratar con un agente de acoplamiento silánico y similar. Sin embargo, cuando la superficie se trata con el agente de acoplamiento silánico, se puede mejorar aún más la fuerza cohesiva o la compatibilidad del relleno y el poli(sulfuro de arileno).

Puesto que el poli(sulfuro de arileno) incluido en la composición de resina de una forma de realización muestra excelente compatibilidad con tales diversos materiales poliméricos o rellenos, la composición de resina de una forma de realización puede mostrar un excelente efecto sinérgico causado por el mezclado (por ejemplo, composición) con otros diversos materiales poliméricos o rellenos, y puede mostrar propiedades optimizadas adecuadas para diversos usos. Sin embargo, no es necesario decir que se pueden incluir otros diversos materiales poliméricos o refuerzos/rellenos, además de los materiales poliméricos o rellenos explicados anteriormente, con el poli(sulfuro de arileno) en la composición de resina de una forma de realización, y pueden mostrar propiedades muy excelentes. Más particularmente, en la composición de resina de una forma de realización se pueden incluir diversos materiales poliméricos o rellenos para mejorar adicionalmente las propiedades mecánicas, la resistencia al calor, la resistencia meteorológica, o la conformabilidad, sin limitación particular.

Y, la composición de resina de una forma de realización puede incluir 5 a 95% en peso, o 50 a 90% en peso del poli(sulfuro de arileno), y 5 a 95% en peso, o 10 a 50% en peso, de uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en resinas termoplásticas, elastómeros termoplásticos, y rellenos. Al incluir cada componente en el intervalo de contenidos anterior, la composición de resina de una forma de realización puede optimizar el efecto sinérgico causado por el mezclado con otros componentes, a la vez que mantiene propiedades excelentes únicas para el poli(sulfuro de arileno), y puede exhibir excelentes propiedades, preferentemente aplicables a diversos usos.

Por otra parte, la composición de resina de una forma de realización puede incluir además un aditivo y/o un estabilizante, a fin de mejorar las propiedades mecánicas, resistencia al calor, resistencia meteorológica o conformabilidad, de forma suplementaria. El tipo de tal aditivo no está particularmente limitado, pero, por ejemplo, se puede usar un estabilizante de la oxidación, un fotoestabilizante (estabilizante de la radiación UV, etc.), un plastificante, un lubricante, un agente nucleante, o un refuerzo del impacto, y además se pueden incluir en ella 2 o más aditivos seleccionados de ellos.

Entre los aditivos, como estabilizante de la oxidación se puede usar un antioxidante primario o secundario, y por ejemplo, se puede usar un antioxidante a base de fenol impedido, a base de amina, o a base de fósforo. Y, el

fotoestabilizante se puede usar cuando la composición de resina de una forma de realización se aplica a un material exterior, y particularmente, se puede usar representativamente un estabilizante de UV, por ejemplo se puede usar benzotriazol o benzofenol.

5 Y, el lubricante se puede usar para mejorar la conformabilidad cuando se conforma o se procesa la composición de resina de una forma de realización, y se puede usar representativamente un lubricante a base de hidrocarburo. Al usar el lubricante, es posible evitar la fricción entre la composición de resina y un molde metálico, o asegurar la propiedad de liberación para la separación desde un molde metálico.

10 Y, en el procedimiento de formación de la composición de resina, se pueden usar diversos agentes nucleantes para mejorar la velocidad de cristalización, y, mediante esto, es posible mejorar la velocidad de solidificación del producto durante el procedimiento de extrusión o de moldeo, y reducir el tiempo del ciclo para preparar el producto.

15 Por otra parte, la composición de resina de una forma de realización descrita anteriormente incluye el poli(sulfuro de arileno) polimerizado en estado fundido que incluye grupo carboxilo (-COOH) o grupo amina (-NH<sub>2</sub>) enlazado a los grupos terminales de la cadena principal, y el poli(sulfuro de arileno) se puede preparar mediante el método que incluye las etapas de: polimerizar un reactante que incluye un compuesto diyodoaromático y azufre elemental; y añadirle un compuesto que presenta grupo carboxilo o grupo amina mientras se lleva a cabo la etapa de polimerización. Y, el método puede incluir además la etapa de añadir 0.01 a 30 partes en peso de azufre adicional por 100 partes en peso de azufre elemental ya incluido en el reactante, por ejemplo a fin de regular la cantidad de la unidad repetitiva de disulfuro incluida en el poli(sulfuro de arileno) para que esté en un intervalo apropiado. Además, el método puede incluir además la etapa de añadir un inhibidor de la polimerización en el punto fijo de la etapa de polimerización en estado fundido, y tal inhibidor de la polimerización se puede añadir poco a poco, de forma dividida en 2 veces o más.

25 En la presente memoria en adelante, se explica con mayor detalle el método de preparación de tal poli(sulfuro de arileno).

30 En el método de preparación del poli(sulfuro de arileno), el compuesto que presenta grupo carboxilo o grupo amina se le puede añadir cuando el grado de reacción de polimerización del compuesto diyodoaromático y azufre elemental ha progresado 90% o más, o 90% o más y menos de 100%, (por ejemplo, en la última parte de la reacción de polimerización), en el que el grado de la reacción de polimerización se determina mediante la relación de la viscosidad actual a la viscosidad diana. El grado de reacción de polimerización se puede determinar como la relación de viscosidad actual a viscosidad diana. Para esto, se establece un peso molecular objetivo del poli(sulfuro de arileno) y una viscosidad diana que corresponde al peso molecular objetivo, y se mide la viscosidad actual según el grado de reacción de polimerización. En este momento, la viscosidad actual se puede medir diferentemente mediante un método bien conocido por un experto en la materia según la escala del reactor. Por ejemplo, cuando la polimerización se lleva a cabo en un reactor de polimerización relativamente pequeño, se puede medir usando un viscosímetro después de tomar una muestra del reactor en el que transcurre la reacción de polimerización. Por otro lado, cuando la reacción se lleva a cabo en una gran reacción de polimerización continua, la viscosidad actual se puede medir continuamente en tiempo real con un viscosímetro instalado en el propio reactor.

45 Así, el poli(sulfuro de arileno) polimerizado en estado fundido, en el que se introduce grupo carboxilo (-COOH) o grupo amina (-NH<sub>2</sub>) en por lo menos parte de los grupos terminales de la cadena principal, se puede preparar añadiendo y haciendo reaccionar el compuesto que presenta grupo carboxilo o grupo amina en la última parte de la reacción de polimerización del reactante, que incluye el compuesto diyodoaromático y azufre elemental. Particularmente, puesto que el compuesto que presenta grupo carboxilo o grupo amina se añade en la última parte de la reacción de polimerización, se puede introducir una cantidad apropiada de grupo carboxilo o grupo amina en los grupos terminales de la cadena principal, y el poli(sulfuro de arileno) de una forma de realización, que presenta no solo buena compatibilidad con otros materiales poliméricos o rellenos, sino asimismo excelentes propiedades únicas para el poli(sulfuro de arileno), se puede preparar eficazmente.

55 Por otra parte, en el método de preparación del poli(sulfuro de arileno), se puede usar un compuesto monomérico arbitrario que presente grupo carboxilo o grupo amina como el compuesto que presenta grupo carboxilo o grupo amina. Como ejemplos del compuesto que presenta grupo carboxilo o grupo amina, se pueden usar ácido 2-yodobenzoico, ácido 3-yodobenzoico, ácido 4-yodobenzoico, ácido 2,2'-ditiobenzoico, 2-yodoanilina, 3-yodoanilina, 4-yodoanilina, 2,2'-ditiodianilina, o 4,4'-ditiodianilina, y además se pueden usar diversos compuestos que presentan grupo carboxilo o grupo amina.

60 Además, el compuesto que presenta grupo carboxilo o grupo amina se le puede añadir en la cantidad de alrededor de 0.0001 a 5 partes en peso, alrededor de 0.001 a 3 partes en peso, o alrededor de 0.01 a 2 partes en peso, basado en 100 partes en peso del compuesto diyodoaromático. Se puede introducir en los grupos terminales de la cadena principal una cantidad apropiada de grupo carboxilo o grupo amina añadiendo tal cantidad del compuesto que presenta grupo carboxilo o grupo amina, y consiguientemente, se puede preparar eficazmente el poli(sulfuro de arileno) de una forma de realización que presenta no solo buena compatibilidad con otros materiales poliméricos

65

o rellenos, sino asimismo excelentes propiedades únicas para el poli(sulfuro de arileno).

Además, el poli(sulfuro de arileno) se prepara básicamente mediante el método de polimerización del reactante, que incluye compuestos diyodoaromáticos y azufre elemental, y de este modo puede mostrar propiedades mecánicas superiores al que se prepara mediante el proceso de Macallum anterior.

En este momento, el compuesto diyodoaromático puede ser uno o más compuestos seleccionados de entre el grupo que consiste en diyodobenceno (DIB), diyodonaftaleno, diyodobifenilo, diyodobisfenol, y diyodobenzofenona, pero no está limitado a ellos o por ellos, y asimismo se pueden usar compuestos diyodoaromáticos en los que el grupo alquilo o el grupo sulfona está conectado a compuestos anteriores como sustituyente o se incluye un átomo de oxígeno o de nitrógeno en el grupo aromático. Existen diversos isómeros de diyodocompuestos de compuestos diyodoaromáticos, dependiendo de la posición de los átomos de yodo, y se puede usar más preferentemente un compuesto que tenga yodo en la posición para, como para-diyodobenceno (pDIB), 2,6-diyodonaftaleno, o p,p'-diyodobifenilo.

Y la forma de azufre elemental que reacciona con el compuesto diyodoaromático no está limitada particularmente. En general, el azufre elemental existe en una forma ciclooctaazufrada (S<sub>8</sub>), en la que se conectan 8 átomos a temperatura ambiente. Sin embargo, si no es tal forma, se puede usar sin limitación particular cualquier azufre de tipo sólido o de tipo líquido que se pueda usar comercialmente.

Y como se describe anteriormente, el azufre elemental adicional se puede añadir durante la etapa de reacción de polimerización a fin de regular la cantidad de la unidad repetitiva de disulfuro incluida en el poli(sulfuro de arileno), por ejemplo para regular que la cantidad esté en el intervalo apropiado de 3% en peso o menos. Un experto en la materia puede determinar la cantidad de azufre elemental añadido considerando la cantidad apropiada de la unidad repetitiva de disulfuro, pero, por ejemplo, la cantidad puede ser 0.01 a 30 partes en peso por 100 partes en peso de azufre elemental incluido en el reactante inicial. El azufre elemental adicional se puede añadir cuando la reacción de polimerización haya progresado 50 a 99%, por ejemplo, y se puede añadir aparte o junto con el compuesto que presenta grupo carboxilo o grupo amina descrito anteriormente.

Por otra parte, el reactante para preparar el poli(sulfuro de arileno) puede incluir además un iniciador de la polimerización, un estabilizante, o una mezcla de los mismos, además del compuesto diyodoaromático y el azufre elemental, y como iniciador de la polimerización, se puede usar uno o más iniciadores seleccionados del grupo que consiste en 1,3-diyodo-4-nitrobenceno, mercaptobenzotiazol, 2,2'-ditiobenzotiazol, ciclohexilbenzotiazol sulfenamida, y butilbenzotiazol sulfenamida, por ejemplo, pero no está limitado a ellos o por ellos.

Y, como estabilizante, se puede usar de forma no limitada un estabilizante habitual para la reacción de polimerización, o resinas.

Por otra parte, durante la reacción de polimerización, se le puede añadir un inhibidor de la polimerización en el momento en el que la polimerización haya transcurrido en cierto grado. En este momento, se puede usar, sin limitación particular, un inhibidor de la polimerización que pueda terminar la polimerización eliminando el grupo yodo incluido en el polímero polimerizado. Específicamente, se puede usar uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en sulfuro de difenilo, éter difenílico, difenilo, benzofenona, disulfuro de dibenzotiazol, compuesto de monoyodoarilo, benzotiazoles, benzotriazoles, benzotiazolsulfenamidas, tiurams, ditiocarbamatos, y disulfuro de difenilo.

Más preferentemente, el inhibidor de la polimerización puede ser uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en yodobifenilo, yodofenol, yodoanilina, yodobenzofenona, 2-mercaptobenzotiazol, 2,2'-ditiobisbenzotiazol, 2,2'-ditiobisbenzotriazol, N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, 2-morfolinotio benzotiazol, N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetrametiltiuram, dimetilditiocarbamato de cinc, dietilditiocarbamato de cinc, y disulfuro de difenilo.

Por otra parte, el tiempo de adición del inhibidor de la polimerización se puede determinar considerando el peso molecular del poli(sulfuro de arileno) a polimerizar finalmente. Por ejemplo, el inhibidor se puede añadir en el momento en el que haya reaccionado o se haya gastado 70 a 100% del compuesto diyodoaromático incluido en el reactante inicial.

Y, el inhibidor de la polimerización se puede añadir poco a poco, de forma dividida en 2 veces o más, tras añadir al principio el inhibidor de la polimerización. Por ejemplo, si la cantidad del inhibidor de la polimerización a usar está determinada, se divide en 2 o más dosis, por ejemplo 2 a 10 dosis, o 3 a 7 dosis, y el inhibidor se le puede añadir poco a poco de forma dividida en intervalos de 5 a 30 min., y se lleva a cabo el resto de la polimerización. Mediante la inserción por etapas del inhibidor de la polimerización, como se describe anteriormente, se puede mejorar la linealidad de la cadena polimérica del poli(sulfuro de arileno), y de este modo es posible obtener una excelente compatibilidad con otros materiales poliméricos o rellenos. Como resultado, se puede obtener el poli(sulfuro de arileno) que se puede componer con diversos materiales, y puede obtener propiedades optimizadas adecuadas para los diversos usos.

- 5 Y, la reacción de polimerización se puede llevar a cabo en cualquier condición que pueda iniciar la polimerización del reactante, que incluye el compuesto diyodoaromático y azufre elemental. Por ejemplo, la reacción de polimerización se puede llevar a cabo en una condición de reacción que eleve la temperatura y que reduzca la presión. En este punto, la condición se puede llevar a cabo durante 1 a 30 h mientras se varía la condición de temperatura y presión desde la condición de reacción inicial de 180 a 250°C y 50 a 450 torr hasta la condición de reacción final de 270 a 350°C y 0.001 a 20 torr. Para un ejemplo más concreto, la reacción de polimerización se puede llevar a cabo con la condición de reacción final de 280 a 300°C y 0.1 a 0.5 torr.
- 10 Por otra parte, el método de preparación del poli(sulfuro de arileno) descrito anteriormente puede incluir además la etapa de componer en estado fundido el reactante, que incluye el compuesto diyodoaromático y azufre elemental, antes de la reacción de polimerización. La condición de la composición en estado fundido no está limitada en tanto que todo el reactante se funde y se componga y por ejemplo, el procedimiento se puede llevar a cabo a la temperatura de 130°C a 200°C, o 160°C a 190°C.
- 15 Así, al llevar a cabo la etapa de composición en estado fundido antes de la reacción de polimerización, es posible llevar a cabo más fácilmente la reacción de polimerización con éxito.
- 20 Además, en el método de preparación del poli(sulfuro de arileno) descrito anteriormente, la reacción de polimerización se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador a base de nitrobenzoceno. Y, cuando la etapa de composición en estado fundido se lleva a cabo antes de la reacción de polimerización como se describe anteriormente, el catalizador se puede añadir en la etapa de composición en estado fundido. Como catalizador a base de nitrobenzoceno, se puede usar 1,3-diyodo-4-nitrobenzoceno, o 1-yodo-4-nitrobenzoceno, pero no está limitado a o por ellos.
- 25 El poli(sulfuro de arileno) polimerizado en estado fundido que presenta grupo carboxilo o grupo amina en los grupos terminales de la cadena principal se puede obtener mediante el método de preparación descrito anteriormente, y el poli(sulfuro de arileno) muestra una excelente compatibilidad con otros materiales poliméricos o rellenos. Por lo tanto, la composición de resina de una forma de realización se puede obtener usando el mismo.
- 30 Además, según otra forma de realización de la invención, se proporciona un artículo formado que incluye la composición de resina de poli(sulfuro de arileno) de una forma de realización descrita anteriormente, y el método de preparación del mismo. El artículo formado se puede preparar mediante el método que incluye la etapa de extruir la composición de resina de una forma de realización descrita anteriormente.
- 35 En la presente memoria en adelante, tal artículo formado y el método de preparación se explican con mayor detalle. Sin embargo, se omite en la presente memoria la explicación adicional para el tipo y contenido de los componentes que se pueden incluir en el artículo formado, debido a que ya se explicaron con respecto a la composición de resina de una forma de realización.
- 40 El artículo formado de otra forma de realización incluye el poli(sulfuro de arileno) polimerizado en estado fundido que presenta grupo carboxilo o grupo amina, uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en resinas termoplásticas, elastómeros termoplásticos, y rellenos, y otros aditivos selectivos, y se puede preparar extruyendo la composición de resina de una forma de realización preparada mezclando los componentes.
- 45 Tal artículo formado puede incluir 5 a 95% en peso, o 50 a 90% en peso del poli(sulfuro de arileno), y 5 a 90% en peso, o 10 a 50% en peso de uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en resinas termoplásticas, elastómeros termoplásticos, y rellenos, y puede incluir además 2 partes en peso, por ejemplo 0.1 a 2 partes en peso, de otro aditivo, por 100 partes en peso de la suma de los dos componentes anteriores. Por ejemplo, el aditivo, tal como un estabilizante de la oxidación o un lubricante, se puede incluir en la cantidad de 0.1 a 1 partes en peso, y el aditivo tal como un agente de endurecimiento se puede incluir en la cantidad de 0.1 a 2 partes en peso. El artículo formado puede mostrar excelentes propiedades aplicable preferentemente a diversos usos satisfaciendo tal intervalo de contenidos.
- 50 Además, cuando se prepara el artículo formado mezclando y extruyendo la composición de resina que incluye los componentes, se puede usar, por ejemplo, una extrusora de doble tornillo, y la relación de aspecto (L/D) de tal extrusora de doble tornillo puede ser 30 a 50.
- 55 Según un ejemplo, los aditivos incluidos en una pequeña cantidad se pueden mezclar previamente con el poli(sulfuro de arileno) usando una mezcladora, tal como una supermezcladora, y la composición primaria mezclada previamente se puede alimentar en la extrusora de doble tornillo a través del alimentador principal. Y, otro material polimérico, tal como una resina termoplástica o un elastómero termoplástico o un relleno, se puede alimentar separadamente a través del alimentador lateral situado por el lado de la extrusora. En este momento, la posición de alimentación lateral puede ser el punto de 1/3 a 1/2 de todo el cilindro de la extrusora desde la salida.
- 60 Mediante esto, es posible evitar que se rompa el relleno y similar mediante la rotación y fricción generadas por el tornillo en la extrusora.
- 65

El artículo formado de otra forma de realización se puede obtener extruyendo la composición de resina de una forma de realización, tras mezclar cada componente de la misma manera que esta.

5 El artículo formado de otra forma de realización puede tener diversas formas de película, lámina, fibra, y similar. Y, el artículo formado puede ser un artículo moldeado por inyección, un artículo extruido, o un artículo soplado. En el procedimiento de moldeado por inyección, la temperatura del molde puede ser 50°C o más, 60°C o más, u 80°C o más en el aspecto de cristalización, y la temperatura puede ser 190°C o menos, 170°C o menos, o 160°C o menos en el aspecto de deformación de la probeta.

10 Y, si el artículo formado es una película o una lámina, se puede obtener en una película o lámina no estirada, estirada uniaxialmente, o estirada biaxialmente. Si es una fibra, se puede obtener en una fibra no estirada, estirada, o ultraestirada, y se puede usar para un tejido, una prenda de punto, un no tejido (hilado, soplado en estado fundido, o de fibras cortadas), una cuerda, o una red.

15 Tales artículos formados se pueden usar para piezas eléctricas y electrónicas, tales como piezas de ordenador, elementos arquitectónicos, piezas de vehículos, piezas de máquinas, necesidades diarias, piezas de revestimiento que entran en contacto con materiales químicos, fibra resistente a productos químicos industriales, y similar.

## 20 [Efectos de la invención]

La presente invención puede proporcionar una composición de resina que incluye un poli(sulfuro de arileno) polimerizado en estado fundido que incluye grupo carboxilo o grupo amina en los extremos de la cadena principal y que muestra no solo una procesabilidad excelente sino asimismo buena compatibilidad con otros materiales poliméricos y/o refuerzos/rellenos, en compañía con otro material polimérico o relleno.

25 Tal composición de resina puede exhibir propiedades excelentes optimizadas para diversos usos, y propiedades excelentes únicas para el poli(sulfuro de arileno). Parece que es debido a que se incrementa la compatibilidad de cada componente de la composición de resina, y las propiedades de cada componente pueden mostrar un efecto sinérgico.

30 Por lo tanto, tal composición de resina se puede aplicar a diversos usos, y puede exhibir excelentes propiedades y efectos.

## 35 [Descripción detallada de la forma de realización]

En adelante, se presentan ejemplos preferidos para comprender la presente invención. Sin embargo, los siguientes ejemplos son proporcionados únicamente a título ilustrativo y no limitativo de la presente invención.

### 40 **Ejemplo 1: Síntesis de poli(sulfuro de arileno) que incluye grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal**

Tras fundir y mezclar completamente el reactante, que incluye 5,130 g de p-diyodobenceno (p-DIB), 450 g de azufre, y 4 g de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno como iniciador de la reacción, en un reactor de 5 l equipado con un termopar capaz de medir la temperatura interior del reactor y una línea de vacío para purgar el nitrógeno y hacer el vacío calentándolo hasta 180°C, la reacción de polimerización transcurrió llevando a cabo poco a poco la elevación de temperatura y la reducción de presión desde la condición de reacción inicial de 220°C y 350 torr hasta la temperatura de reacción final de 300°C y la presión de 1 torr o menos. Cuando la reacción de polimerización transcurrió 80% (el grado de transcurso de la reacción de polimerización se identificó mediante la relación de viscosidad relativa [(viscosidad actual/viscosidad diana) \* 100%], y la viscosidad actual se midió con un viscosímetro tomando una muestra del reactor en el que transcurría la reacción de polimerización), se le añadieron 25 g de 2,2'-ditiobisbenzotiazol como inhibidor de la polimerización, y la reacción se llevó a cabo durante 1 h. Y después, se le añadió azufre 3 veces, 0.2 g cada vez, a intervalos de 1 hora, para controlar el contenido del disulfuro. A continuación, tras añadirle 51 g de ácido 4-yodobenzoico cuando la reacción transcurrió 90% y transcurriendo la reacción bajo condiciones de nitrógeno durante 10 min., la reacción se hizo transcurrir adicionalmente llevándola lentamente a vacío hasta 0.5 torr o menos durante 1 h, y se terminó. Mediante esto, se sintetizó la resina de poli(sulfuro de arileno) que presenta grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal. La resina final obtenida mediante la reacción se preparó en peletes usando una cortadora de hebras pequeñas.

60 La resina de poli(sulfuro de arileno) del ejemplo 1 se analizó mediante espectroscopía de FT-IR. En este momento, el pico del grupo carboxilo se reconoció a alrededor de 1600 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro. Asimismo se reconoció que la intensidad de la altura relativa del pico a alrededor de 1600 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  fue alrededor de 3.4% cuando se supuso que la intensidad de la altura del pico de estiramiento del anillo mostrado a alrededor de 1400 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  era 100%.

65

**Ejemplo 2: Síntesis de poli(sulfuro de arileno) que incluye grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal**

Tras fundir y mezclar completamente el reactante, que incluye 5,130 g de p-diyodobenceno (p-DIB), 450 g de azufre, y 4 g de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno como iniciador de la reacción, en un reactor de 5 l equipado con un termopar capaz de medir la temperatura interior del reactor y una línea de vacío para purgar el nitrógeno y hacer el vacío calentándolo hasta 180°C, la reacción de polimerización transcurrió llevando a cabo poco a poco la elevación de temperatura y la reducción de presión desde la condición de reacción inicial de 220°C y 350 torr hasta la temperatura de reacción final de 300°C y la presión de 1 torr o menos. Cuando la reacción de polimerización transcurrió 80% (el grado de transcurso de la reacción de polimerización se identificó mediante la relación de viscosidad relativa [(viscosidad actual/viscosidad diana) \* 100%], y la viscosidad actual se midió con un viscosímetro tomando una muestra del reactor en el que transcurría la reacción de polimerización), se le añadieron 25 g de 2,2'-ditiobisbenzotiazol como inhibidor de la polimerización, y la reacción se llevó a cabo durante 1 h. Y después, se le añadió azufre 3 veces, 0.2 g cada vez, a intervalos de 1 hora, a fin de controlar el contenido del disulfuro. A continuación, tras añadirle 51 g de 4-yodoanilina cuando la reacción transcurrió 90% y transcurriendo la reacción bajo condiciones de nitrógeno durante 10 min., la reacción se hizo transcurrir adicionalmente llevándola lentamente a vacío hasta 0.5 torr o menos durante 1 h, y se terminó. Mediante esto, se sintetizó la resina de poli(sulfuro de arileno) que presenta grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal. La resina final obtenida mediante la reacción se preparó en peletes usando una cortadora de hebras pequeñas.

La resina de poli(sulfuro de arileno) del ejemplo 2 se analizó mediante espectroscopía de FT-IR. En este momento, el pico del grupo amina se reconoció a alrededor de 3300 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro. Asimismo se reconoció que la intensidad de la altura relativa del pico a alrededor de 3300 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  fue alrededor de 1.4% cuando se supuso que la intensidad de la altura del pico de estiramiento del anillo mostrado a alrededor de 1400 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  era 100%.

**Ejemplo 3: Síntesis de poli(sulfuro de arileno) que incluye grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal**

Tras fundir y mezclar completamente el reactante, que incluye 5,130 g de p-diyodobenceno (p-DIB), 450 g de azufre, y 4 g de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno como iniciador de la reacción, en un reactor de 5 l equipado con un termopar capaz de medir la temperatura interior del reactor y una línea de vacío para purgar el nitrógeno y hacer el vacío calentándolo hasta 180°C, la reacción de polimerización transcurrió llevando a cabo poco a poco la elevación de temperatura y la reducción de presión desde la condición de reacción inicial de 220°C y 350 torr hasta la temperatura de reacción final de 300°C y la presión de 1 torr o menos. Cuando la reacción de polimerización transcurrió 80% (el grado de transcurso de la reacción de polimerización se identificó mediante la relación de viscosidad relativa [(viscosidad actual/viscosidad diana) \* 100%], y la viscosidad actual se midió con un viscosímetro tomando una muestra del reactor en el que transcurría la reacción de polimerización), se le añadieron 25 g de 2,2'-ditiobisbenzotiazol como inhibidor de la polimerización, y la reacción se llevó a cabo durante 1 h. Y después, se le añadió azufre 3 veces, 0.2 g cada vez, a intervalos de 1 hora, a fin de controlar el contenido del disulfuro. A continuación, tras añadirle 25 g de ácido 4-yodobenzoico cuando la reacción transcurrió 90% y transcurriendo la reacción bajo condiciones de nitrógeno durante 10 min., la reacción se hizo transcurrir adicionalmente llevándola lentamente a vacío hasta 0.5 torr o menos durante 1 h, y se terminó. Mediante esto, se sintetizó la resina de poli(sulfuro de arileno) que presenta grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal. La resina final obtenida mediante la reacción se preparó en peletes usando una cortadora de hebras pequeñas.

La resina de poli(sulfuro de arileno) del ejemplo 3 se analizó mediante espectroscopía de FT-IR. En este momento, el pico del grupo carboxilo se reconoció a alrededor de 1600 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro. Asimismo se reconoció que la intensidad de la altura relativa del pico a alrededor de 1600 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  fue alrededor de 2.1% cuando se supuso que la intensidad de la altura del pico de estiramiento del anillo mostrado a alrededor de 1400 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  era 100%.

**Ejemplo 4: Síntesis de poli(sulfuro de arileno) que incluye grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal**

Tras fundir y mezclar completamente el reactante, que incluye 5,130 g de p-diyodobenceno (p-DIB), 450 g de azufre, y 4 g de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno como iniciador de la reacción, en un reactor de 5 l equipado con un termopar capaz de medir la temperatura interior del reactor y una línea de vacío para purgar el nitrógeno y hacer el vacío calentándolo hasta 180°C, la reacción de polimerización transcurrió llevando a cabo poco a poco la elevación de temperatura y la reducción de presión desde la condición de reacción inicial de 220°C y 350 torr hasta la temperatura de reacción final de 300°C y la presión de 1 torr o menos. Cuando la reacción de polimerización transcurrió 80% (el grado de transcurso de la reacción de polimerización se identificó mediante la relación de viscosidad relativa [(viscosidad actual/viscosidad diana) \* 100%], y la viscosidad actual se midió con un viscosímetro tomando una muestra del reactor en el que transcurría la reacción de polimerización), se le añadieron 25 g de 2,2'-ditiobisbenzotiazol como inhibidor de la polimerización, y la reacción se llevó a cabo durante 1 h. Y

después, se le añadió azufre 3 veces, 0.2 g cada vez, a intervalos de 1 hora, a fin de controlar el contenido del disulfuro. A continuación, tras añadirle 25 g de 4-yodoanilina cuando la reacción transcurrió 90% y transcurriendo la reacción bajo condiciones de nitrógeno durante 10 min., la reacción se hizo transcurrir adicionalmente llevándola lentamente a vacío hasta 0.5 torr o menos durante 1 h, y se terminó. Mediante esto, se sintetizó la resina de poli(sulfuro de arileno) que presenta grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal. La resina final obtenida mediante la reacción se preparó en peletes usando una cortadora de hebras pequeñas.

La resina de poli(sulfuro de arileno) del ejemplo 4 se analizó mediante espectroscopía de FT-IR. En este momento, el pico del grupo amina se reconoció a alrededor de 3300 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro. Asimismo se reconoció que la intensidad de la altura relativa del pico a alrededor de 3300 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  fue alrededor de 1.1% cuando se supuso que la intensidad de la altura del pico de estiramiento del anillo mostrado a alrededor de 1400 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  era 100%.

#### **Ejemplo 5: Síntesis de poli(sulfuro de arileno) que incluye grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal**

Tras fundir y mezclar completamente el reactante, que incluye 5,130 g de p-diyodobenceno (p-DIB), 450 g de azufre, y 4 g de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno como iniciador de la reacción, en un reactor de 5 l equipado con un termopar capaz de medir la temperatura interior del reactor y una línea de vacío para purgar el nitrógeno y hacer el vacío calentándolo hasta 180°C, la reacción de polimerización transcurrió llevando a cabo poco a poco la elevación de temperatura y la reducción de presión desde la condición de reacción inicial de 220°C y 350 torr hasta la temperatura de reacción final de 300°C y la presión de 1 torr o menos. Cuando la reacción de polimerización transcurrió 80% (el grado de transcurso de la reacción de polimerización se identificó mediante la relación de viscosidad relativa [(viscosidad actual/viscosidad diana) \* 100%], y la viscosidad actual se midió con un viscosímetro tomando una muestra del reactor en el que transcurría la reacción de polimerización), se le añadieron 25 g de 2,2'-ditiobisbenzotiazol como inhibidor de la polimerización, y la reacción se llevó a cabo durante 1 h. Y después, se le añadió azufre 3 veces, 0.2 g cada vez, a intervalos de 1 hora, a fin de controlar el contenido del disulfuro. A continuación, tras añadirle 51 g de ácido 2,2'-ditiobenzóico cuando la reacción transcurrió 90% y transcurriendo la reacción bajo condiciones de nitrógeno durante 10 min., la reacción se hizo transcurrir adicionalmente llevándola lentamente a vacío hasta 0.5 torr o menos durante 1 h, y se terminó. Mediante esto, se sintetizó la resina de poli(sulfuro de arileno) que presenta grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal. La resina final obtenida mediante la reacción se preparó en peletes usando una cortadora de hebras pequeñas.

La resina de poli(sulfuro de arileno) del ejemplo 5 se analizó mediante espectroscopía de FT-IR. En este momento, el pico del grupo carboxilo se reconoció a alrededor de 1600 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro. Asimismo se reconoció que la intensidad de la altura relativa del pico a alrededor de 1600 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  fue alrededor de 3.2% cuando se supuso que la intensidad de la altura del pico de estiramiento del anillo mostrado a alrededor de 1400 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  era 100%.

#### **Ejemplo 6: Síntesis de poli(sulfuro de arileno) que incluye grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal**

Tras fundir y mezclar completamente el reactante, que incluye 5,130 g de p-diyodobenceno (p-DIB), 450 g de azufre, y 4 g de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno como iniciador de la reacción, en un reactor de 5 l equipado con un termopar capaz de medir la temperatura interior del reactor y una línea de vacío para purgar el nitrógeno y hacer el vacío calentándolo hasta 180°C, la reacción de polimerización transcurrió llevando a cabo poco a poco la elevación de temperatura y la reducción de presión desde la condición de reacción inicial de 220°C y 350 torr hasta la temperatura de reacción final de 300°C y la presión de 1 torr o menos. Cuando la reacción de polimerización transcurrió 80% (el grado de transcurso de la reacción de polimerización se identificó mediante la relación de viscosidad relativa [(viscosidad actual/viscosidad diana) \* 100%], y la viscosidad actual se midió con un viscosímetro tomando una muestra del reactor en el que transcurría la reacción de polimerización), se le añadieron 25 g de 2,2'-ditiobisbenzotiazol como inhibidor de la polimerización, y la reacción se llevó a cabo durante 1 h. Y después, se le añadió azufre 3 veces, 0.2 g cada vez, a intervalos de 1 hora, a fin de controlar el contenido del disulfuro. A continuación, tras añadirle 51 g de 4,4'-ditiodianilina cuando la reacción transcurrió 90% y transcurriendo la reacción bajo condiciones de nitrógeno durante 10 min., la reacción se hizo transcurrir adicionalmente llevándola lentamente a vacío hasta 0.5 torr o menos durante 1 h, y se terminó. Mediante esto, se sintetizó la resina de poli(sulfuro de arileno) que presenta grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal. La resina final obtenida mediante la reacción se preparó en peletes usando una cortadora de hebras pequeñas.

La resina de poli(sulfuro de arileno) del ejemplo 6 se analizó mediante espectroscopía de FT-IR. En este momento, el pico del grupo amina se reconoció a alrededor de 3300 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro. Asimismo se reconoció que la intensidad de la altura relativa del pico a alrededor de 3300 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  fue alrededor de 1.3% cuando se supuso que la intensidad de la altura del pico de estiramiento del anillo mostrado a alrededor de 1400 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  era 100%.

**Ejemplo 7: Síntesis de poli(sulfuro de arileno) que incluye grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal**

5 Tras fundir y mezclar completamente el reactante, que incluye 5,130 g de p-diyodobenceno (p-DIB), 450 g de azufre, y 4 g de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno como iniciador de la reacción, en un reactor de 5 l equipado con un termopar capaz de medir la temperatura interior del reactor y una línea de vacío para purgar el nitrógeno y hacer el vacío calentándolo hasta 180°C, la reacción de polimerización transcurrió llevando a cabo poco a poco la elevación de temperatura y la reducción de presión desde la condición de reacción inicial de 220°C y 350 torr hasta la temperatura de reacción final de 300°C y la presión de 1 torr o menos. Cuando la reacción de polimerización transcurrió 80% (el grado de transcurso de la reacción de polimerización se identificó mediante la relación de viscosidad relativa [(viscosidad actual/viscosidad diana) \* 100%], y la viscosidad actual se midió con un viscosímetro tomando una muestra del reactor en el que transcurría la reacción de polimerización), se le añadieron 25 g de 2,2'-ditiobisbenzotiazol como inhibidor de la polimerización, y la reacción se llevó a cabo durante 1 h. Y después, se le añadió azufre 3 veces, 0.2 g cada vez, a intervalos de 1 hora, a fin de controlar el contenido del disulfuro. A continuación, tras añadirle 25 g de ácido 2,2'-ditiodibenzoico cuando la reacción transcurrió 90% y transcurriendo la reacción bajo condiciones de nitrógeno durante 10 min., la reacción se hizo transcurrir adicionalmente llevándola lentamente a vacío hasta 0.5 torr o menos durante 1 h, y se terminó. Mediante esto, se sintetizó la resina de poli(sulfuro de arileno) que presenta grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal. La resina final obtenida mediante la reacción se preparó en peletes usando una cortadora de hebras pequeñas.

La resina de poli(sulfuro de arileno) del Ejemplo 7 se analizó mediante espectroscopía de FT-IR. En este momento, el pico del grupo carboxilo se reconoció a alrededor de 1600 a 1800 cm<sup>-1</sup> en el espectro. Asimismo se reconoció que la intensidad de la altura relativa del pico a alrededor de 1600 a 1800 cm<sup>-1</sup> fue alrededor de 1.9% cuando se supuso que la intensidad de la altura del pico de estiramiento del anillo mostrado a alrededor de 1400 a 1600 cm<sup>-1</sup> era 100%.

**Ejemplo 8: Síntesis de poli(sulfuro de arileno) que incluye grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal**

Tras fundir y mezclar completamente el reactante, que incluye 5,130 g de p-diyodobenceno (p-DIB), 450 g de azufre, y 4 g de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno como iniciador de la reacción, en un reactor de 5 l equipado con un termopar capaz de medir la temperatura interior del reactor y una línea de vacío para purgar el nitrógeno y hacer el vacío calentándolo hasta 180°C, la reacción de polimerización transcurrió llevando a cabo poco a poco la elevación de temperatura y la reducción de presión desde la condición de reacción inicial de 220°C y 350 torr hasta la temperatura de reacción final de 300°C y la presión de 1 torr o menos. Cuando la reacción de polimerización transcurrió 80% (el grado de transcurso de la reacción de polimerización se identificó mediante la relación de viscosidad relativa [(viscosidad actual/viscosidad diana) \* 100%], y la viscosidad actual se midió con un viscosímetro tomando una muestra del reactor en el que transcurría la reacción de polimerización), se le añadieron 25 g de 2,2'-ditiobisbenzotiazol como inhibidor de la polimerización, y la reacción se llevó a cabo durante 1 h. Y después, se le añadió azufre 3 veces, 0.2 g cada vez, a intervalos de 1 hora, a fin de controlar el contenido del disulfuro. A continuación, tras añadirle 25 g de 4,4'-ditiodianilina cuando la reacción transcurrió 90% y transcurriendo la reacción bajo condiciones de nitrógeno durante 10 min., la reacción se hizo transcurrir adicionalmente llevándola lentamente a vacío hasta 0.5 torr o menos durante 1 h, y se terminó. Mediante esto, se sintetizó la resina de poli(sulfuro de arileno) que presenta grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal. La resina final obtenida mediante la reacción se preparó en peletes usando una cortadora de hebras pequeñas.

La resina de poli(sulfuro de arileno) del ejemplo 8 se analizó mediante espectroscopía de FT-IR. En este momento, el pico del grupo amina se reconoció a alrededor de 3300 a 3500 cm<sup>-1</sup> en el espectro. Asimismo se reconoció que la intensidad de la altura relativa del pico a alrededor de 3300 a 3500 cm<sup>-1</sup> fue alrededor de 1.0% cuando se supuso que la intensidad de la altura del pico de estiramiento del anillo mostrado a alrededor de 1400 a 1600 cm<sup>-1</sup> era 100%.

**Ejemplo 9: Síntesis de poli(sulfuro de arileno) que incluye grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal**

Tras fundir y mezclar completamente el reactante, que incluye 5,130 g de p-diyodobenceno (p-DIB), 450 g de azufre, y 4 g de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno como iniciador de la reacción, en un reactor de 5 l equipado con un termopar capaz de medir la temperatura interior del reactor y una línea de vacío para purgar el nitrógeno y hacer el vacío calentándolo hasta 180°C, la reacción de polimerización transcurrió llevando a cabo poco a poco la elevación de temperatura y la reducción de presión desde la condición de reacción inicial de 220°C y 350 torr hasta la temperatura de reacción final de 300°C y la presión de 1 torr o menos. Cuando la reacción de polimerización transcurrió 80% (el grado de transcurso de la reacción de polimerización se identificó mediante la relación de viscosidad relativa [(viscosidad actual/viscosidad diana) \* 100%], y la viscosidad actual se midió con un

viscosímetro tomando una muestra del reactor en el que transcurría la reacción de polimerización), se le añadieron poco a poco, 5 g cada vez, a intervalos de 10 min, 25 g de 2,2'-ditiobisbenzotiazol como inhibidor de la polimerización, y la reacción se llevó a cabo durante 1 h después de que se añadió el último inhibidor. Y después, se le añadió azufre 3 veces, 0.2 g cada vez, a intervalos de 1 hora, a fin de controlar el contenido del disulfuro. A continuación, tras añadirle 25 g de ácido 4-yodobenzoico cuando la reacción transcurrió 90% y transcurriendo la reacción bajo condiciones de nitrógeno durante 10 min., la reacción se hizo transcurrir adicionalmente llevándola lentamente a vacío hasta 0.5 torr o menos durante 1 h, y se terminó. Mediante esto, se sintetizó la resina de poli(sulfuro de arileno) que presenta grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal. La resina final obtenida mediante la reacción se preparó en peletes usando una cortadora de hebras pequeñas.

La resina de poli(sulfuro de arileno) del ejemplo 9 se analizó mediante espectroscopía de FT-IR. En este momento, el pico del grupo carboxilo se reconoció a alrededor de 1600 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro. Asimismo se reconoció que la intensidad de la altura relativa del pico a alrededor de 1600 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  fue alrededor de 2.2% cuando se supuso que la intensidad de la altura del pico de estiramiento del anillo mostrado a alrededor de 1400 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  era 100%.

#### **Ejemplo 10: Síntesis de poli(sulfuro de arileno) que incluye grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal**

Tras fundir y mezclar completamente el reactante, que incluye 5,130 g de p-diyodobenceno (p-DIB), 450 g de azufre, y 4 g de 1,3-diyodo-4-nitrobenceno como iniciador de la reacción, en un reactor de 5 l equipado con un termopar capaz de medir la temperatura interior del reactor y una línea de vacío para purgar el nitrógeno y hacer el vacío calentándolo hasta 180°C, la reacción de polimerización transcurrió llevando a cabo poco a poco la elevación de temperatura y la reducción de presión desde la condición de reacción inicial de 220°C y 350 torr hasta la temperatura de reacción final de 300°C y la presión de 1 torr o menos. Cuando la reacción de polimerización transcurrió 80% (el grado de transcurso de la reacción de polimerización se identificó mediante la relación de viscosidad relativa [(viscosidad actual/viscosidad diana) \* 100%], y la viscosidad actual se midió con un viscosímetro tomando una muestra del reactor en el que transcurría la reacción de polimerización), se le añadieron poco a poco, 5 g cada vez, a intervalos de 10 min, 25 g de 2,2'-ditiobisbenzotiazol como inhibidor de la polimerización, y la reacción se llevó a cabo durante 1 h después de que se añadió el último inhibidor. Y después, se le añadió azufre 3 veces, 0.2 g cada vez, a intervalos de 1 hora, a fin de controlar el contenido del disulfuro. A continuación, tras añadirle 25 g de 4-yodoanilina cuando la reacción transcurrió 90% y transcurriendo la reacción bajo condiciones de nitrógeno durante 10 min., la reacción se hizo transcurrir adicionalmente llevándola lentamente a vacío hasta 0.5 torr o menos durante 1 h, y se terminó. Mediante esto, se sintetizó la resina de poli(sulfuro de arileno) que presenta grupo carboxilo o grupo amina en el extremo de la cadena principal. La resina final obtenida mediante la reacción se preparó en peletes usando una cortadora de hebras pequeñas.

La resina de poli(sulfuro de arileno) del ejemplo 10 se analizó mediante espectroscopía de FT-IR. En este momento, el pico del grupo amina se reconoció a alrededor de 3300 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro. Asimismo se reconoció que la intensidad de la altura relativa del pico a alrededor de 3300 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  fue alrededor de 1.3% cuando se supuso que la intensidad de la altura del pico de estiramiento del anillo mostrado a alrededor de 1400 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  era 100%.

#### **Ejemplo 1 comparativo**

Se preparó el poli(sulfuro de arileno) (MV: 2,000 poise, Tm: 282°C; Celanese) obtenido mediante el proceso de Macallum.

#### **Ejemplo 2 comparativo**

Se preparó el poli(sulfuro de arileno) (MV: 2,300 poise, Tm: 281°C; Deyange) obtenido mediante el proceso de Macallum por otra compañía distinta del ejemplo 1 comparativo.

#### **Ejemplo 3 comparativo**

El producto con el nombre Z200 de DIC Co., Ltd., en el que el poli(sulfuro de arileno) obtenido mediante el proceso de Macallum se compuso con un elastómero, se usó como ejemplo 3 comparativo.

#### **Ejemplo 1 experimental: Evaluación de las propiedades básicas de poli(sulfuro de arileno)**

Las propiedades de los polisulfuros de arileno de los ejemplos 1 a 10 y ejemplos 1 y 2 comparativos se evaluaron mediante los siguientes métodos:

##### Temperatura de fusión (Tm)

Usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC), tras elevar la temperatura de la probeta desde 30°C hasta

320°C con una velocidad de barrido de 10°C/min., y enfriando hasta 30°C, la temperatura de fusión se midió mientras se elevaba la temperatura desde 30°C hasta 320°C, nuevamente con una velocidad de barrido de 10°C/min.

5 Peso molecular medio en número (Mn) e índice de polidispersidad (PDI)

Tras disolver el poli(sulfuro de arileno) en 1-cloronaftaleno a 250°C durante 25 minutos con agitación para que fuese una disolución al 0.4% en peso, el poli(sulfuro de arileno) se dividió en orden en la columna de un sistema de cromatografía de permeación en gel (GPC) a temperatura elevada (210°C) haciendo circular la disolución con el caudal de 1 ml/min., y la intensidad que corresponde al peso molecular del poli(sulfuro de arileno) dividido se midió usando un detector de RI. Tras obtener una recta de calibración con una probeta estándar (poliestireno) de la cual se conocía el peso molecular, se calculó el peso molecular medio en número relativo (Mn) y el índice de polidispersidad (PDI) de la muestra medida.

15 Viscosidad en estado fundido (Poise)

La viscosidad en estado fundido (en la presente memoria en adelante "M.V.") se midió a 300°C usando un viscosímetro de disco giratorio. En el método de medida de barrido de frecuencias, la frecuencia angular se midió de 0.6 a 500 rad/s, y la viscosidad a 1.84 rad/s se definió como la viscosidad en estado fundido (M.V.).

20 Medida de la fluidez del polímero

Se usó un ensayo de espiral, que se había usado generalmente para medir la fluidez del polímero polimerizado. Para el siguiente ensayo, cada probeta polimerizada se cortó en peletes que presentan el diámetro de 1 ~ 2 mm y la longitud de 2 ~ 4 mm, a medida que el polímero salió del reactor de polimerización. En este momento, la presión de inyección máxima en la máquina de inyección, el relleno de inyección, la velocidad de eyección, la presión de inyección y la presión de mantenimiento se regularon uniformemente, y la temperatura de inyección (basada en el cilindro) se fijó a 320°C. En el ensayo de espiral, se midió la longitud final del artículo formado separado del molde, y los resultados se proporcionan en la tabla 1.

30 Medida de las mezclas excedentes formadas durante la preparación del artículo formado

Después de que el ensayo de espiral se llevó a cabo usando los polímeros de los ejemplos comparativos y ejemplos, excepto el cuerpo conformado principal, que corresponde al molde que se usó para el ensayo de espiral, las partes delgadas que permanecen entre la parte frontal y la parte posterior del molde se cortaron y se pesaron como mezclas excedentes.

En la siguiente tabla 1 se proporcionan las propiedades medidas como anteriormente:

40 [Tabla 1]

Clasificación	Temperatura de fusión (°C)	Peso molecular medio en número	Índice de polidispersidad (PDI)	Viscosidad en estado fundido (Poise)	Fluidez (cm)	Cantidad de generación de mezcla excedente (g)
Ejemplo 1	278.6	17,667	2.9	2,940	48	0.01
Ejemplo 2	278.3	17,614	2.9	2,200	58	0.15
Ejemplo 3	278.8	17,435	2.8	2,830	50	0.04
Ejemplo 4	278.6	17,224	2.8	2,770	52	0.08
Ejemplo 5	277.5	17,338	2.9	2,350	58	0.12
Ejemplo 6	277.7	17,152	2.9	2,930	49	0.01
Ejemplo 7	278.3	17,531	2.8	2,470	57	0.15
Ejemplo 8	278.7	17,582	2.8	2,530	55	0.10
Ejemplo 9	279.1	17,884	2.8	2,450	58	0.08
Ejemplo 10	279.0	17,912	2.8	2,360	59	0.12
Ejemplo 1 comparativo	282.0	15,237	3.1	2000	62	0.54
Ejemplo 2 comparativo	281.0	10,543	3.3	2300	57	0.42

Haciendo referencia a la tabla 1, se reconoce que los polisulfuros de arileno de los ejemplos que incluyen la unidad repetitiva de polisulfuro de arileno formada añadiendo azufre durante el procedimiento de preparación, muestran excelente procesabilidad cuando forman un artículo que requiere un grado elevado de precisión, debido a su fluidez optimizada y a su pequeña cantidad de generación de mezclas excedentes. Por el contrario, se reconoce que los

polisulfuros de arileno de los ejemplos 1 y 2 comparativos muestran una procesabilidad inferior a los polisulfuros de arileno de los ejemplos, debido a la cantidad relativamente grande de generación de mezcla excedente.

**Ejemplo 2 experimental: evaluación de las propiedades mecánicas de poli(sulfuro de arileno)**

Las propiedades mecánicas de los polisulfuros de arileno de los ejemplos 1 a 10 y de los ejemplos 1 y 2 comparativos se evaluaron mediante los siguientes métodos:

Resistencia a la tracción y alargamiento

La resistencia a la tracción y el alargamiento de las probetas de poli(sulfuro de arileno) preparadas según los ejemplos 1 a 10 y de los ejemplos 1 y 2 comparativos se midieron según el método de ASTM D 638.

Resistencia a la flexión

La resistencia a la flexión de las probetas de poli(sulfuro de arileno) preparadas según los ejemplos 1 a 10 y los ejemplos 1 y 2 comparativos se midieron según el método de ASTM D 790.

Resistencia al impacto (Izod)

La resistencia al impacto de las probetas de poli(sulfuro de arileno) preparadas según los ejemplos 1 a 10 y los ejemplos 1 y 2 comparativos se midieron según el método de ASTM D 256.

En la siguiente tabla 2 se proporcionan las propiedades mecánicas medidas según los métodos anteriores:

[Tabla 2]

Clasificación	Resistencia a la tracción (kgf/cm <sup>2</sup> )	Alargamiento (%)	Resistencia a la flexión (kgf/cm <sup>2</sup> )	Resistencia al impacto (J/m, con entalla)
Ejemplo 1	612	2.2	1,430	17
Ejemplo 2	602	1.2	1,422	20
Ejemplo 3	622	2.1	1,433	18
Ejemplo 4	614	1.3	1,442	17
Ejemplo 5	628	2.2	1,455	18
Ejemplo 6	605	1.2	1,428	17
Ejemplo 7	611	2.3	1,435	17
Ejemplo 8	618	1.3	1,447	19
Ejemplo 9	630	2.4	1,475	22
Ejemplo 10	625	1.5	1,465	20
Ejemplo 1 comparativo	650	3.4	1,490	27
Ejemplo 2 comparativo	647	2.8	1,475	25

Las probetas se prepararon componiendo el poli(sulfuro de arileno) de los ejemplos 1 a 8 y ejemplo 1 comparativo con los otros componentes según los siguientes métodos:

Composición de poli(sulfuro de arileno) y fibra de vidrio (GF)

Tras secar la resina polimerizada, la composición se llevó a cabo con una pequeña extrusora de doble tornillo en la condición de la temperatura de la boquilla de extrusión de 300°C y la velocidad del tornillo de 200 rpm, mientras se añaden 40 partes en peso de fibra de vidrio a 60 partes en peso de la resina.

Composición de poli(sulfuro de arileno) y elastómero

La extrusión de mezclamiento se llevó a cabo en la condición de la temperatura de la boquilla de extrusión a 300°C y la velocidad del tornillo de 200 rpm mientras se añaden 10 partes en peso de Lotader (Grade AX-8840, obtenido de Arkema), el elastómero, a 90 partes en peso de la resina.

Las propiedades mecánicas de las probetas compuestas se evaluaron de la misma manera que las probetas de poli(sulfuro de arileno), y se proporcionan en la siguiente tabla 3. Además, tales propiedades mecánicas se proporcionan conjuntamente en la siguiente tabla 3 en comparación con la probeta compuesta comercializada del ejemplo 3 comparativo:

[Tabla 3]

Clasificación	Resistencia a la tracción (kgf/cm <sup>2</sup> )	Alargamiento (%)	Resistencia a la flexión (kgf/cm <sup>2</sup> )	Resistencia al impacto (J/m, con entalla)
Ejemplo 1 + elastómero 10%	583	25.2	1,030	54
Ejemplo 2 + GF 40%	1,750	1.8	2,440	85
Ejemplo 3 + elastómero 10%	577	20.5	1,010	48
Ejemplo 4 + GF 40%	1,740	1.8	2,400	83
Ejemplo 5 + elastómero 10%	564	24.3	1,010	52
Ejemplo 6 + GF 40%	1,770	1.8	2,480	86
Ejemplo 7 + elastómero 10%	568	18.7	1,005	45
Ejemplo 8 + GF 40%	1,750	1.8	2,420	82
Ejemplo 9 + elastómero 10%	603	27.5	1,130	60
Ejemplo 10 + GF40%	1,840	2.2	2,650	92
Ejemplo 3 comparativo (composición con elastómero)	660	15.7	940	76

5 Según las tablas 2 y 3, se reconoció que el alargamiento y la resistencia al impacto aumentaron enormemente al componer los polisulfuros de arileno de los ejemplos 1 a 10, en los cuales se introduce el grupo carboxilo o el grupo amina en el extremo de la cadena principal, con el elastómero termoplástico. Y se reconoció que la resistencia a la tracción aumentó enormemente al componer los polisulfuros de arileno de los ejemplos 1 a 10 con fibra de vidrio. Y se reconoció que el alargamiento y la resistencia al impacto del poli(sulfuro de arileno) del ejemplo 9, preparado añadiendo poco a poco el inhibidor de la polimerización, mejoraron enormemente al componerlo con el elastómero termoplástico. Y se reconoció que la resistencia a la tracción y la resistencia al impacto del poli(sulfuro de arileno) del ejemplo 10 mejoraron enormemente al componerlo con la fibra de vidrio. A partir de la mejora de las propiedades causada por tal composición, se reconoce que los polisulfuros de arileno de los ejemplos pueden mostrar excelente compatibilidad con otros diversos materiales poliméricos o rellenos, y de este modo, la composición de resina compuesta puede mostrar un efecto sinérgico excelente.

15 Por otro lado, se reconoció que los polisulfuros de arileno de los ejemplos comparativos fueron inferiores en la compatibilidad con otros materiales poliméricos o rellenos, y los efectos sinérgicos causados por la composición no fueron tan grandes.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de resina de poli(sulfuro de arileno), que incluye un poli(sulfuro de arileno) que incluye una unidad repetitiva de disulfuro en las unidades repetitivas de la cadena principal; y por lo menos un componente seleccionado de entre el grupo que consiste en una resina termoplástica, un elastómero termoplástico y un relleno, en la que el poli(sulfuro de arileno) incluye un grupo carboxilo (-COOH) o grupo amina (-NH<sub>2</sub>) enlazado a por lo menos parte de los grupos terminales de la cadena principal.
- 10 2. Composición de resina de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 1, en la que la unidad repetitiva de disulfuro se incluye en la cantidad de 0.01 a 3% en peso, sobre la base del poli(sulfuro de arileno) total.
- 15 3. Composición de resina de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 1, en la que el poli(sulfuro de arileno) se prepara polimerizando en estado fundido un reactante que incluye compuestos diiodoaromáticos y azufre elemental mientras se añade por etapas el inhibidor de polimerización, de manera dividida en 2 veces o más.
- 20 4. Composición de resina de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 1, en la que el poli(sulfuro de arileno) muestra el pico de 1600 a 1800 cm<sup>-1</sup> o 3300 a 3500 cm<sup>-1</sup>.
- 25 5. Composición de resina de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 4, en la que la intensidad de altura relativa del pico de 1600 a 1800 cm<sup>-1</sup> o 3300 a 3500 cm<sup>-1</sup> es 0.001 a 10%, cuando la altura del pico de estiramiento de anillo mostrado en 1400 a 1600 cm<sup>-1</sup> se asume como la intensidad de 100%, en el espectro de FT-IR del poli(sulfuro de arileno).
- 30 6. Composición de resina de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 1, en la que la resina termoplástica es una o más seleccionada de entre el grupo que consiste en resinas a base de alcohol polivinílico, resinas a base de cloruro de vinilo, resinas a base de poliamida, resinas a base de poliolefina y resinas a base de poliéster.
- 35 7. Composición de resina de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 1, en la que el elastómero termoplástico es uno o más seleccionado de entre el grupo que consiste en elastómeros a base de poli(cloruro de vinilo), elastómeros a base de poliolefina, elastómeros a base de poliuretano, elastómeros a base de poliéster, elastómeros a base de poliamida y elastómeros a base de polibutadieno.
- 40 8. Composición de resina de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 1, en la que el relleno es un tipo de fibra, un tipo de perla, un tipo de laminilla o un tipo de polvo de relleno orgánico o inorgánico.
- 45 9. Composición de resina de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 1, en la que el relleno es uno o más seleccionado de entre el grupo que consiste en fibra de vidrio, fibra de carbono, fibra de boro, perla de vidrio, laminilla de vidrio, talco y carbonato de calcio.
- 50 10. Composición de resina de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 1, en la que el peso molecular medio en número del poli(sulfuro de arileno) es 5,000 a 50,000.
- 55 11. Composición de resina de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 1, que incluye 5 a 95% en peso del poli(sulfuro de arileno) y 5 a 95% en peso de uno o más componentes seleccionados de entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas, elastómeros termoplásticos y rellenos.
- 60 12. Composición de resina de poli(sulfuro de arileno) según la reivindicación 1, que incluye además un estabilizante de oxidación, un fotoestabilizante, un plastificante, un lubricante, un agente nucleante y un refuerzo contra el impacto.
13. Método de preparación de un artículo formado, que incluye la etapa de extruir la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Método según la reivindicación 13, en el que la extrusión se lleva a cabo con una extrusora de doble tornillo.
15. Artículo formado, que incluye la composición de resina de poli(sulfuro de arileno) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
16. Artículo formado según la reivindicación 15, que presenta una forma de película, lámina, o fibra.
17. Artículo formado según la reivindicación 15, que se utiliza para piezas interiores de automóviles, piezas exteriores de automóviles, piezas eléctricas, piezas electrónicas o materiales industriales.