



1974

# MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION.

DURACION: VEINTE AÑOS

OBJETO: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE POLIMEROS DE SULFURO DE P-FENILENO".

— PRIORIDAD : País de origen : Estados Unidos de Norteamérica.

Serial números : 416.776 y 495.450.

Fechas depósito: 19 de Noviembre de 1.973 y 8 de Agosto de 1.974, respectivamente.

---

Solicitante: PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

Residencia: BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

Nacionalidad: norteamericana.

Int. Cl.:	CO8G

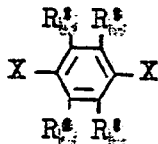


La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para producir polímeros nuevos de sulfuro de p-fenileno y a los propios polímeros producidos.

5 En la patente norteamericana 3.354.129 que se cita como referencia, se expone un método para producir polímeros partiendo de aromáticos polihalo-sustituídos, sulfuros metálicos alcalinos y compuestos orgánicos polares.

De conformidad con una versión de la presente invención, se produce un polímero de sulfuro de p-fenilo mediante  
10 la reacción de, por lo menos un p-dihalobenceno con una mezcla en la que, por lo menos, se pongan en contacto una fuente adecuada de azufre, al menos un carboxilato metálico alcalino y, al menos, una amida orgánica. Con fuentes adecuadas de azufre, distintas de los sulfuros metálicos alcalinos y de los disulfuros metálicos alcalinos, se requiere, por lo menos, una base.  
15 El uso de carboxilatos da como resultado un polímero de sulfuro de p-fenileno, de peso molecular superior, conforme se pone de manifiesto por una viscosidad inherente superior, y un flujo de fusión inferior que los obtenidos en ausencia de carboxilatos.  
20 tos.

Los p-dihalobencenos que se pueden emplear en el proceso de esta invención, pueden representarse por la fórmula:



en la que cada X se selecciona del grupo formado por cloro, bromo, y iodo, cada R\* se selecciona del grupo formado de hidrógeno e hidrocarbilo, y en donde el hidrocarbilo puede ser radicales de alquilo, cicloalquilo y arilo y combinaciones de  
30 los mismos tales como alquilarilo, aralquilo, y similares, siendo



el número total de átomos de carbono en cada molécula dentro de la escala que va de 6 a 24, aproximadamente, con la condición de que, por lo menos, el 50 por ciento de las moléculas del p-dihalobenceno empleado, cada R<sup>1</sup> ha de ser hidrógeno.

35 Ejemplos de algunos p-dihalobencenos que pueden emplearse en el proceso de esta invención incluyen p-diclorobenceno, p-dibromobenceno, p-diyodobenceno, 1-cloro-4-bromobenceno, 1-cloro-4-yodobenceno, 1-bromo-4-yodobenceno, 2,5-dicloro  
40 tolueno, 2,5-dicloro-p-xileno, 1-etil-4-isopropil-2,5-dibromobenceno, 1,2,4,5-tetrametilo-3,6-diclorobenceno, 1-butilo-4-ciclohexil-2,5-dibromobenceno, 1-hexil-3-dodecil-2,5-diclorobenceno, 1-octadecilo-2,5-diyodobenceno, 1-fenil-2-cloro-5-bromobenceno, 1-p-tolilo-2,5-dibromobenceno, 1-bencilo-2,5-diclorobenceno, 1-octilo-4-(3-metilciclopentilo)-2,5-diclorobenceno,  
45 y mezclas de los mismos.

Los carboxilatos metálicos alcalinos que se pueden emplear en el proceso de esta invención, pueden representarse por la fórmula  $RCO_2M$ , donde R es un radical hidrocarbilo, seleccionado de alkilo, cicloalkilo, y arilo, y combinaciones  
50 de los mismos tales como alkilarilo, alkilcicloalkilo, cicloalkilalkilo, arilalkilo, arilcicloalkilo, alkilarilalkilo y alkilcicloalkilalkilo, teniendo el citado radical hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono; y M es un metal alcalino, seleccionado del grupo formado por litio, sodio, potasio, rubidio y  
55 cesio. Preferentemente R es un radical alkilo, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un radical fenílico y M es litio o sodio, lo más preferentemente litio. Si se desea, el carboxilato metálico alcalino puede emplearse como un hidrato, o como una solución o dispersión en agua.

60 Ejemplos de algunos carboxilatos metálicos alcalinos



que pueden emplearse en el proceso de esta invención incluyen acetato de litio, acetato sódico, acetato potásico, propionato de litio, propionato sódico, 2-metil-propionato de litio, butirato de rubidio, valerato de litio, valerato sódico, hexanoato de cesio, heptanoato de litio, 2-metiloctanoato de litio, dodecanoato potásico, 4-etiltetradecanoato de rubidio, octadecanoato sódico, heneicosanoato sódico, ciclohexanecarboxilato de litio, ciclododecanecarboxilato de cesio, 3-metilciclopentanecarboxilato sódico, ciclohexilacetato potásico, benzoato potásico, benzoato de litio, benzoato sódico, m-toluato potásico, fenilacetato de litio, 4-fenilciclohexanecarboxilato sódico, p-tolilacetato potásico, 4-etilciclohexilacetato de litio, y mezclas de los mismos.

Las amidas orgánicas usadas en el método de esta invención han de ser sustancialmente líquidas, en las temperaturas y presiones de reacción utilizadas. Las amidas pueden ser cíclicas o acíclicas, y pueden tener de 1 a 10 átomos de carbono por molécula. Ejemplos de algunas amidas adecuadas incluyen formamida, acetamida, N-metilformamida, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-etil-propionamida, N,N-dipropilbutiramida, 2-pirrolidina, N-metil-2-pirrolidina, ε-caprolactama, N-metil-ε-caprolactama, N,N'-etilenedi-2-pirrolidina, hexametilfosforamida, tetrametilurea, y mezclas de las mismas.

Las bases aplicables para uso con las fuentes de azufre que se tratan posteriormente diferente de sulfuros metálicos alcalinos, se explican más adelante. Ninguna base necesita emplearse con los sulfuros metálicos alcalinos y disulfuros metálicos alcalinos, sin embargo, es preferible usar una base cuando los disulfuros metálicos alcalinos se emplean como fuente de azufre.



Las bases que pueden emplearse son hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio, hidróxido de magnesio, hidróxido cálcico, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato de rubidio, carbonato de cesio y mezclas de las mismas. Si se desea, el hidróxido puede producirse in situ, mediante la reacción del correspondiente óxido con agua.

Una fuente adecuada de azufre lo constituyen los tiosulfatos, que incluyen aquellos de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio y bario, y mezclas de los mismos. Cuando se emplean tiosulfatos como fuente del azufre, la base citada anteriormente se empleará en una cantidad que oscilará entre 1,5 y 5 aproximadamente, y preferentemente entre 1,8 y 4, equivalentes gramo por molécula gramo de tiosulfato. Según se usa aquí en todos los ejemplos, un equivalente gramo de los hidróxidos de magnesio, calcio, estroncio y bario representa la misma cantidad que media molécula gramo de estas sustancias, mientras que para los hidróxidos de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, o para los carbonatos de sodio, potasio, rubidio y cesio, la cantidad representada por un equivalente gramo se considera que es la misma que la representada por una molécula gramo.

Otra fuente adecuada del azufre lo constituyen las tiocreas no sustituidas y sustituidas, representadas por la fórmula :



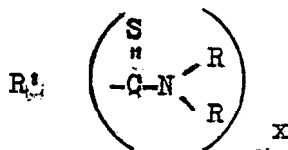
en la que cada R se selecciona del grupo formado por radicales de hidrógeno y alkilo, cicloalkilo y arilo, y combinaciones de



los mismos tales como alkarilo, aralkilo, y similares, estando el número de átomos de carbono en cada R dentro de la escala de 0 á unos 12. Ejemplos de algunos tioureas que pueden emplearse incluyen tiourea no sustituida, 1-metil-2-tiourea, 1,3-dimetil-2-tiourea, 1,3-dietil-2-tiourea, 1,1,3,3-tetrametil-2-tiourea, 1,1,3,3-tetraetil-2-tiourea, 1,3-diisopropil-1-butil-2-tiourea, 1-hexil-3-fenil-2-tiourea, 1-(3-etilhexil)-1-decil-3-ciclohexil-2-tiourea, 1,1,3,3-tetradodecil-2-tiourea, 1,1-dáben cil-2-tiourea, 1-p-totil-2-tiourea, 1-(2-metilciclopentil)-3-(ciclopentilmetil)-2-tiourea, y mezclas de las mismas.

Quando se emplean tioureas como fuente del azufre, las bases citadas anteriormente pueden emplearse por lo general en una cantidad que oscila entre 1 á 6 aproximadamente y, preferentemente, entre 2 á 5, equivalentes gramo por molécula gramo de tiourea.

Otra fuente adecuada de azufre son las tioamidas, incluyendo tioamidas aliclicas y cíclicas. Así, las tiolactamas se incluyen dentro del ámbito de tioamidas operables. Las tioamidas preferentes para el uso de esta invención se representan mediante la fórmula:



en la que cada R se selecciona del grupo formado por radicales de hidrógeno y alkilo, cicloalkilo y arilo, y combinaciones de los mismos tales como alkarilo y aralkilo; R<sup>2</sup> se selecciona del grupo formado por radicales de hidrógeno e hidrocarburos, digo, hidrocarburos, de valencia x, seleccionados de radicales de hidrocarburo saturados, radicales de hidrocarburos aromáticos, y combinaciones de los mismos tales como alkarilo, aralkilo,



arylenedialkilo y similares; y X es un número entero, que tiene un valor de 1 a 4, con la condición de que cuando X = 1, R<sub>1</sub> y una R, juntas, pueden representar un radical de hidrocarburo divalente, seleccionado del grupo formado por radicales de alkileno aril-sustituído, cicloalkilo-, alkilo y no sustituidos, y cicloalkileno y arileno, siendo el número total de átomos de carbonos entre 1 y 20. El término "tiamida", según se emplea aquí, servirá para designar tales materiales y para distinguirlos de las "amidas orgánicas" de las que se ha tratado anteriormente.

Ejemplos de tales tiamidas que pueden emplearse en el proceso de esta invención incluyen tioformamida, N,N-dimetil tioformamida, tioacetamida, N,N-dietiltioacetamida, N-etiltio propionamida, N-ciclohexiltiobutiramida, N-isopropilo-N-fenil tiohexanamida, N-p-tolitiooctanamida, N-benciltiodoceanamida, N-ciclopentilmetil-N-3-metilciclopentiltioacetamida, N,N,dibutil tiobenzamida, N-octil-2-feniltioacetamida, tio-p-toluamida, N-dodecil-3-metiltiohexanamida, tioeicosanamida, N-nonadeciltio formamida, tiociclohexanecarboxamida, 3-ciclopentiltiopropiona mida, ditiohexanediamida, N,N'-dimetilditiotereftalamida, 1,2-bis(tiocarbamoilmetil)benceno, 1,2,4-tris(tiocarbamoil)ci clohexano, 1,2,3,4-tetrakis(tiocarbamoil)butano, 2-acetidie tiona, 2-pirrolidina, 2-piperidinetiona, 2-tioxohexametileni mina, N-metil-2-pirrolidinetiona, N-isopropil-3-etil-2-piperi dinetiona, 4-ciclopentil-2-pirrolidinetiona, 3-fenil-2-acetidi netiona, tiolactama de ácido 2-aminociclopentanecarboditicoico, tiolactama de ácido 2-amino-4-metilciclooctanecarboditicoico, tiolactama de ácido 2-(metilamino)-3-ciclopentilciclohexanecar boditicoico, tiolactama de 2-amino-4-fenilciclopentanecarbo di ticoico, tiolactama de ácido 2-aminobencenecarboditicoico,



tiolactama de 2-(etilamino)-3-isopropilbencenecarboditiico,  
tiolactama de ácido de 2-amino-4-ciclohexilbencenecarboditiico,  
tiolactama de ácido de 2-amino-5-fenilbencenecarboditiico, y  
mezclas de los mismos.

185 Cuando se emplean tioamidas como fuente del azufre,  
las bases se emplearán generalmente en una cantidad que osci-  
lará entre 1 y 5, y preferentemente entre 1,8 y 4, aproxima-  
damente, equivalentes gramo por átomo gramo de azufre en la  
tioamida.

190 Otra fuente adecuada de azufre es el azufre elemen-  
tal, que se puede usar en cualquiera de sus formas alotrópicas.  
Cuando se emplea azufre elemental como fuente de azufre, la  
base empleará generalmente en una cantidad que oscilará entre  
1 y 5 y, preferentemente, entre 1,5 y 4 equivalentes gramo por  
195 átomo gramo de azufre.

Otra fuente adecuada de azufre es un compuesto con-  
teniendo azufre, seleccionado del grupo formado por disulfuro  
de carbono y oxisulfuro de carbono. En este ejemplo, la base  
se empleará generalmente en una cantidad que oscilará entre  
200 1 y 6 y, preferentemente, entre 1,5 y 5, equivalentes gramo  
por átomo gramo de azufre, en el disulfuro de carbono y/o  
oxisulfuro de carbono.

Otra fuente adecuada de azufre son los tiocarbamatos.  
Los tiocarbamatos preferentes para el uso en el proceso de esta  
205 invención pueden representarse mediante la fórmula:



en la que R se selecciona del hidrógeno y R'', R', se selecciona  
de los metales alcalinos, y R'', R" es un radical de hidrocarb-  
210 ilo monovalente, seleccionado de alquilo, cicloalquilo, y arilo,



215 y combinaciones de los mismos tales como alkarilo, aralkilo, y similares, siendo el número de átomos de carbono en el citado radical de hidrocarbilo en número que oscila entre 1 y 12, y cada X se selecciona del oxígeno y azufre, siendo por lo menos una X azufre.

220 Ejemplos de algunos tiocarbamatos que se pueden usar incluyen tiocarbamato de litio, butilditiocarbamato de metilo, dimetilditiocarbamato sódico, etilditiocarbamato sódico, propiltiocarbamato de S-etilo, butiltiocarbamato de O-isopropilo, metiletilditiocarbamato de butilo, difenilditiocarbamato de hexilo, p-toliltiocarbamato potásico, dibencilditiocarbamato de 2-etilhexilo, diciticloexiltiocarbamato de S-decilo, didodeciltiocarbamato de dodecilo, dihexiltiocarbamato de O-ciclohexilo, (3-etilpentil)ditiocarbamato de rubidio, 225 dideciltiocarbamato de S-fenilo, (ciclopentilmetil)ditiocarbamato de ciclopentilmetilo, (3-metilciclopentil)tiocarbamato de cesio, octilditiocarbamato de 4-metilciclohexilo, propilsobutiltiocarbamato de O-bencilo, diisopropilditiocarbamato de m-tolilo, y mezclas de los mismos.

230 Cuando se emplean tiocarbamatos, la base se empleará generalmente en una cantidad que oscilará entre 1 y 6 y, preferentemente, entre 1,2 y 4 equivalentes gramo por átomo gramo de azufre en el tiocarbamato.

235 Otra fuente adecuada de azufre son los tiocarbonatos, incluyendo monotiocarbonatos y ditiocarbonatos, para distinguirlos de los tritiocarbonatos que, posteriormente se describe. Los tiocarbonatos que se prefieren para su uso en el proceso de esta invención pueden representarse mediante la fórmula:



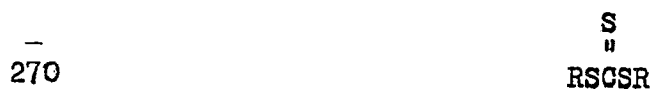


245 en la que cada R es un metal alcalino o un radical de hidrocarbilo monovalente; seleccionado de alkilo, cicloalkilo, y arilo; y combinaciones de los mismos tales como alkarilo, aralkilo y similares; siendo el número de átomos de carbono en el citado radical de hidrocarbilo una cantidad que está entre 1 y 12; siendo por lo menos una R el citado radical de hidrocarbilo monovalente, y X seleccionada de oxígeno y azufre; siendo por lo menos una X oxígeno y, por lo menos, una X azufre.

250 Como ejemplos de algunos tiocarbonatos que se pueden usar, se incluyen metilxantato de litio, etilxantato potásico, isopropilxantato de metilo, butilxantato de etilo, hexylxantato de isobutilo, (2-etilhexil)xantato de ciclohexilmetilo, dodecilxantato de dodecilo, dodecilxantato de cesio, ciclohexilxantato de cesio, (3-metilciclopentil)xantato de heptilo, fenilxantato de sodio, p-tolilxantato de bencilo, ditiocarbonato de S,S-diethyl, ditiocarbonato de S-metil S-butilo, ditiocarbonato de S-ciclopentil S-fenilo, tiocarbonato de O,O-dipropilo, tiocarbonato de O-etilo O-isobutilo, tiocarbonato de O-(2-metilciclopentil) O-bencilo, tiocarbonato de O-fenil S-ciclohexilo, 260 tiocarbonato de S-rubidio O-etilo, y mezclas de los mismos.

265 Cuando se emplean tiocarbonatos, se empleará generalmente la base en una cantidad que oscilará entre 1 y 6 y, preferentemente, entre 1,5 y 4 equivalentes gramo por átomo gramo de azufre en el tiocarbonato.

Otra fuente adecuada de azufre son los tritioarbonatos. Los tritioarbonatos preferentes para el uso en el proceso de esta invención pueden representarse mediante la fórmula:



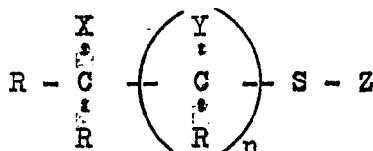


275 en la que R es un metal alcalino o un radical hidrocarbilo monovalente, seleccionado de alkilo, cicloalkilo y arilo, y combinaciones de los mismos tales como alkarilo, aralkilo, y similares; siendo el número de átomos de carbono en el citado radical de hidrocarbilo entre 1 y 12.

280 Ejemplos de algunos tritiocarbonatos que se pueden usar incluyen tritiocarbonato de litio, tritiocarbonato sódico, tritiocarbonato potásico, tritiocarbonato de rubidio, tritio-  
carbonato de cesio, tritiocarbonato potásico sódico, tritio-  
carbonato de etilo sódico, tritiocarbonato de dimetilo, tritio-  
carbonato de propilo etilo, tritiocarbonato de 2-etilhexilo  
butilo, tritiocarbonato de decilo isopropilo, tritiocarbonato  
de didodecilo, tritiocarbonato de 3-metilciclopentilo ciclo  
hexilo, tritiocarbonato de ciclo hexilmetilo isobutilo, tritio-  
285 carbonato de difenilo, tritiocarbonato de p-tolilo bencilo, y  
mezclas de los mismos.

290 Cuando se emplean los tritiocarbonatos, se empleará la base generalmente en una cantidad que oscilará entre 2 y 8 aproximadamente, y, preferentemente, entre 3 y 6 equivalentes gramo por molécula gramo de tritiocarbonato.

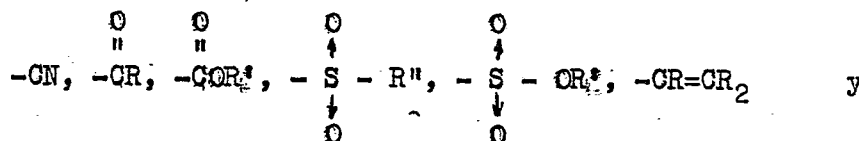
295 Otra fuente adecuada de azufre son los compuestos orgánicos conteniendo azufre, seleccionados de mercaptanes, mercaptidos y sulfuros, teniendo un sustituyente de activación alfa y/o beta, representado por la fórmula



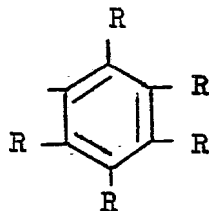
300 en la que cada R se selecciona de radicales de hidrógeno e hidrocarburos monovalentes, seleccionados de alkilo, cicloalkilo, arilo, y combinaciones de los mismos tales como alkarilo,



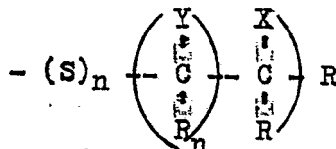
aralkilo, y similares, teniendo de 1 a 16 átomos de carbono; n es 0 ó 1; X e Y se seleccionan cada uno de R y Q, siendo por lo menos uno de X y la Y siendo Q, con la condición de que cuando n es 0, X es Q, y cuando n es 1 e Y es R, por lo  
 305 menos una R unida a  $\begin{matrix} X \\ | \\ -C- \\ | \end{matrix}$  es hidrógeno; Q es un sustituyente de activación, seleccionado de



310



seleccionándose R\* de: (a) radicales de hidrocarburos monovalentes, seleccionados de alquilo, cicloalquilo, arilo, y combinaciones de los mismos tales como alquarilo, aralkilo, y similares, teniendo de 1 a 16 átomos de carbono, y (b)  $\frac{M}{Y}$ , donde M es un metal seleccionado de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio y bario, e y es la valencia del metal M; R'' se selecciona de radicales de hidrocarburo monovalentes, seleccionados de alquilo, cicloalquilo, arilo y combinaciones de los mismos tales como alquarilo, aralkilo, y similares, teniendo de 1 a 16 átomos de carbono; Z se selecciona del hidrógeno,  $\frac{M}{Y}$ , y  
 315  
 320  
 325



y el número total de átomos de carbono en cada molécula de cada uno de los citados compuestos orgánicos conteniendo azufre está dentro de la escala de 1 a 40.  
 330



Algunos ejemplos de compuestos orgánicos conteniendo azufre, que pueden usarse en el proceso de esta invención, incluyen sal monosódica de ácido mercaptoacético, sal disódica de ácido mercaptoacético, sal monosódica de ácido 2-mercapto  
335 propiónico, sal disódica de ácido 2-mercaptopropiónico, sal monosódica de ácido 3-mercaptopropiónico, sal disódica de ácido 3-mercaptopropiónico, sal disódica de ácido mercapto succínico, sal trisódica de ácido mercaptosuccínico, mercaptano p-dodecil  
340 bencilo, sal sódica de mercaptano p-dodecilbencilo, 3-mercapto-propionitrilo, (2-mercaptoetilo)benceno, mercaptano de bencilo, mercaptano de alilo, sal dilítica de ácido 3-ciano-3-mercapto  
propiónico, 2-etil-3-mercaptobutiraldehído, ketona 1-mercapto propilo de isopropilo, ketona 1-isopropilo-2-mercaptopentilo de ciclohexilo, 2-butyl-3-mercaptotridecanoato de metilo,  
345 2-hexil-2-mercaptooctadecanoato de hexadecilo sal potásica de 2-ciclopentilo-3-mercaptopropionato de fenilo, sulfona  $\alpha$ -mercaptobencilo de metilo, sal cálcica de sulfona 2-mercaptoetilo de hexilo, sulfona mercaptometilo de ciclooctilo, sulfona 1-(mercaptometilo)hexilo de o-tolilo, sal dipotásica de ácido mercaptome  
350 tanesulfónico, sal dicálcica de ácido 1-(mercaptometil)butane sulfónico, 1-mercaptoetanesulfonato de metilo, sal de estroncio de 2,3-dimetil-5-mercapto-6-fenil-2-hexeno, sal de cesio de 2-fenil-3-mercaptopropene, sal de bario de 2-(p-tolil)etil mer-  
355 captano, 1-bencil-2-(mercaptometil)benceno, sulfuro de dibencilo, disulfuro de dibencilo, sulfuro de dialilo, disulfuro de bis(2-acetilpropil), sulfuro de bis(1-fenil-2-nonanoilpentil), disulfuro de bis(1-ciclohexil-1-p-toluoil-2-metilpropil), sal de rubidio de sulfuro de bis(1-metil-1,2-dicarboxioctil), sal de estroncio de disulfuro bis(1-carboxi-2-feniletil), sulfuro  
360 de bis(1-etil-2-isobutoxicarboniletal), disulfuro de bis(1-ciclo



365 pentilcarbonilpentil), sulfuro de bis(2-p-tolil-2-m-toliloxi carboniletal), disulfuro de bis(1-isopropilsulfonilheptadecil), sulfuro de bis(2-hexadecilsulfoniletal), disulfuro de bis(1-penilsulfonilhexil), sulfuro de bis(2-fenil-bencilsulfoniletal), sal de cesio de disulfuro de bis(sulfometal), sal de bario de sulfuro de bis(2-sulfoporpil), disulfuro de bis(1-heptiloxisulfonilnonil), sulfuro de bis(1-metil-2-ciclopentil-2-fenoxisulfoniletal), disulfuro de bis(2-nonadecenil), sulfuro de bis(2-(2-isopropil-5-hexilfenil)etal), disulfuro de bencil alilo, y  
370 mezclas de los mismos.

375 Cuando se emplea este grupo de compuestos orgánicos que contienen azufre, la base que generalmente se empleará lo será en una cantidad que oscilará entre 1,1 y 5 aproximadamente y, preferentemente, de 1,5 a 3 equivalentes gramo por átomo gramo de sulfuro divalente en el compuesto orgánico que contiene azufre, con la condición de que cuando el compuesto orgánico que contiene azufre se emplea como un mercaptido metálico, la necesidad de base se reduce en un equivalente gramo por átomo gramo de azufre divalente, en el mercaptido metálico.

380 Otra fuente adecuada de azufre es el pentasulfuro de fósforo. Cuando se usa pentasulfuro de fósforo como fuente del azufre, la base se usará generalmente en una cantidad que oscilará entre 5 y 25 y, preferentemente, entre 9 y 20 equivalentes gramo por molécula gramo de pentasulfuro de fósforo.

385 Otra fuente adecuada de azufre son los bisulfuros metálicos alcalinos y, particularmente, los bisulfuros de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, y mezclas de los mismos, en forma anhídrido o como hidratos. Según lo mencionado anteriormente, cuando se emplean bisulfuros metálicos alcalinos, no hay  
390 necesidad de usar base alguna, en cuyo caso el bisulfuro metálico



alcalino se emplea en una cantidad que oscila entre 0,8 y 1,5 moléculas gramo por molécula gramo de p-dihalobenceno.

395 Si se usa una base, ésta se empleará en una cantidad que oscilará entre 0,3 y 4, y preferentemente, entre 0,4 y 2 aproximadamente equivalentes gramo por molécula gramo de bisulfuro metálico alcalino. Cuando se usa así una base, la relación de p-dihalobenceno respecto a la fuente de azufre será conforme se muestra posteriormente.

400 Otra fuente adecuada de azufre son los sulfuros metálicos alcalinos, representados por la fórmula  $M_2S$ , en la que M es un metal alcalino seleccionado entre el grupo formado por sodio, potasio, litio, rubidio y cesio. Los sulfuros metálicos alcalinos aplicables incluyen los monosulfuros en formas anhídrido e hidratada. El sulfuro preferente es sulfuro sódico.

405 Cuando se emplean sulfuros metálicos alcalinos como fuente del sulfuro, no se requiere una base.

Aunque la relación de los reactivos puede variar muy considerablemente, la relación de moléculas gramo de p-dihalobenceno respecto a átomos gramo de azufre divalente en la fuente del azufre, excepto cuando la fuente de azufre es azufre elemental, debe estar dentro de unos límites que oscilan entre 0,8 y 2 y, preferentemente, entre 0,95 y 1,3, excepto conforme a lo anteriormente descrito para el uso de bisulfuros metálicos alcalinos, en ausencia de base, conforme a lo aquí descrito. Cuando se usa el azufre elemental como fuente del azufre, la relación de moléculas gramo de p-dihalobenceno a átomos gramo de azufre, debe estar entre unos límites de 0,8 y 2 y, preferentemente, entre 0,82 y 1. Las moléculas gramo de carboxilato metálico alcalino por molécula gramo de p-dihalobenceno deben estar entre 0,05 y 4 aproximadamente y, preferentemente,

410

415

420



entre 0,1 y 2. Los gramos de amida orgánica por molécula gramo de p-dihalobenceno deben estar entre 100 y 2500 aproximadamente.

425 Los componentes usados en la preparación de polímero de sulfuro de p-fenileno pueden introducirse en contacto y en cualquier orden. El agua que puede estar presente en cualquier compuesto formado de cualquiera de los componentes, o que puede estar presente en cualquiera de los componentes individuales, puede extraerse, por ejemplo, mediante destilación, con anterioridad a la reacción de polimerización. En otras palabras, el agua puede estar sustancialmente ausente al comienzo de la reacción de polimerización, o bien puede estar presente como agua libre y/o como agua de hidratación, en una cantidad de hasta 1 molécula gramo aproximadamente por molécula gramo de p-dihalobenceno. Si se desea, las fases de deshidratación pueden emplearse para llevar la cantidad de agua presente a límites dentro de los anteriormente expuestos. Sin tener en cuenta de si se emplea una fase de extracción del agua, por lo menos una porción de la mezcla formada de p-dihalobenceno, 435 de la fuente del azufre, del carboxilato metálico alcalino, de la amida orgánica, y de la base si se usa, se mantiene en condiciones de polimerización, para producir el polímero de sulfuro de p-fenileno. 440

445 La temperatura a la que puede llevarse a cabo la polimerización, puede variar en una amplia escala y, generalmente, estará dentro de unos límites entre 235° C. y 450° C. y, preferentemente, entre 240° C. y 350° C., con la excepción de que, cuando el carboxilato metálico alcalino es sal de sodio, potasio, rubidio o cesio, de un ácido carboxílico aromático, 450 por ejemplo, un ácido en el que el grupo carboxilo esté unido



455 directamente a un núcleo aromático, la temperatura debe estar dentro de unos límites entre 255° C. y 450° C. y, preferentemente, entre 260° C. y 350° C. El tiempo de reacción estará dentro de unos límites entre 10 minutos y 3 días y, preferentemente, de 1 a 8 horas. La presión necesita ser sólo lo suficiente para mantener el p-dihalobenceno y la amida orgánica sustancialmente en la fase líquida, y retener la fuente de azufre.

460 El polímero de sulfuro de p-fenilo producido mediante el proceso de esta invención puede separarse de la mezcla de reacción mediante procedimientos convencionales, por ejemplo, mediante filtración del polímero, seguido del lavado con agua, o mediante dilución de la mezcla de reacción con agua, seguido de la filtración y lavado con agua del polímero.

465 El polímero de sulfuro de p-fenilo preparado mediante el proceso de esta invención puede mezclarse con productos de carga, pigmentos, expansores, otros polímeros y similares. Puede curarse por medio de extensión en cadena y/o de reticulación, por ejemplo, calentando a temperaturas de hasta unos  
470 480° C.; en presencia de un gas conteniendo oxígeno libre, para proporcionar productos curados, dotados de alta estabilidad térmica y buena resistencia química. Es útil en la producción de revestimientos, películas, objetos moldeados y fibras.

475 Los polímeros de sulfuro de p-fenilo producidos mediante el proceso de esta invención son particularmente útiles en la preparación de fibras dotadas de propiedades mejoradas, incluyendo una gran tenacidad. Cuando se usan con este fin, es deseable que el polímero tenga un flujo de fusión (ASTM D 1238-70, modificado a una temperatura de 600° F (ó 316° C)  
480 usando un peso de 5 kg. valor expresado como g/10 min) dentro



de una escala que oscila entre unos 50 y unos 700. Sorprendentemente, un polímero de sulfuro de p-fenilo en el que, al menos un 90 por ciento de unidades de sulfuro de p-fenilo periódicas no son sustituidas, que pueden producirse a través de carboxilatos de litio seleccionados, por ejemplo, acetato de litio o benzoato de litio, en condiciones seleccionadas, según se trata posteriormente, tiene un flujo de fusión dentro de la escala anterior, y el polímero puede fundirse hilado directamente en fibras, dotadas de propiedades convenientes, con anterioridad al curado del polímero. Cuando el polímero de sulfuro de p-fenilo se produce mediante el uso de otros carboxilatos de litio, o mediante carboxilatos de sodio, potasio, rubidio o cesio, o mediante el uso de una mezcla de p-dihalobencenos conteniendo entre 10 y 50 porcentaje de moléculas de p-dihalobenceno hidrocárbil-sustituido, es deseable que el polímero, con anterioridad al hilado, se cure parcialmente para reducir el flujo fundido del polímero, hasta un valor dentro de la escala anterior. Preferentemente, este curado parcial se obtiene mediante el calentamiento del polímero en aire, a una temperatura dentro de unos límites de 200° C. y 280° C. aproximadamente, durante un periodo que oscila entre los 10 minutos y las 24 horas, para obtener el grado deseado de extensión en cadena y/o de reticulación. El polímero del flujo fundido deseable puede fundirse entonces, extrusionándose mediante un equipo de hilera convencional, haciendo pasar el polímero fundido a través de una tobera para hilar, a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero, preferentemente dentro de unos límites de 280° C. y 310° C. aproximadamente. Siguiendo el hilado, las fibras pueden extraerse en estado sólido, para producir un elevado grado de orientación. Esta fase puede llevarse a cabo a la



515 temperatura ambiente, o preferentemente a una temperatura elevada, por bajo del punto de fusión del polímero, más preferentemente a unos 90° C. y hasta 110° C. Los filamentos pueden extraerse de una longitud aproximadamente de tres a cinco veces la suya original, produciendo así un filamento orientado.

520 Alternativamente, el polímero de sulfuro de p-fenilo, en el que, al menos como un 90 por ciento de las unidades de sulfuro de p-fenilo periódicas son no sustituidas, y que se produce en las condiciones establecidas más abajo, puede ser fundido-prensado, sin curado previo, en películas flexibles y resistentes, que son transparentes, si se enfrían rápidamente, y a la vez dúctiles.

525 Se produce poli(p-fenileno sulfuro), es decir, polímero de sulfuro de p-fenileno, en el que las unidades de sulfuro de p-fenileno periódicas son no sustituidas en el estado curado y con una viscosidad inherente de, por lo menos, un 0,25 y, generalmente, dentro de la escala de 0,25 a 0,34 aproximadamente, e incluso tan elevada como 0,35 o superior, determinada a 206° C. en 1-cloronaftaleno, en una concentración de 530 polímero de solución al 0,4 g/100 ml., adecuada para producción de las fibras mencionadas y películas, no requiriendo el poli(p-fenileno sulfuro) curado anterior al hilado o formación de película, empleando p-diclorobenceno como el p-dihalobenceno, y un sulfuro metálico alcalino, preferentemente sulfuro sódico, 535 como fuente del azufre. El carboxilato metálico alcalino debe tener la fórmula  $RCO_2M$  en la que R es un radical alquilo, teniendo de 1 a 6 átomos de carbono, o un radical de fenilo, y M es litio. Si se desea, el carboxilato puede emplearse como un hidrato. La amida orgánica debe ser N-metil-2-pirrolidina. El 540 p-diclorobenceno se empleará en una cantidad que oscilará entre



0,95 y 1,1 moléculas gramo por átomo gramo de azufre en el sulfuro metálico alcalino.

545 El carboxilato de litio debe emplearse en una cantidad que oscila entre 0,5 y 2 moléculas gramo por molécula gramo de p-diclorobenceno. El N-metil-2-pirrolidina debe emplearse en una cantidad que oscila entre 100 y 2500 gramos por molécula gramo de p-diclorobenceno. La polimerización debe realizarse a una temperatura comprendida entre los 250° C. y los 280° C. y, preferentemente entre unos 255° C. y unos 275° C.

550 El tiempo de reacción debe estar comprendido entre 1 hora y 3 días y, preferentemente, de unas 2 a 8 horas. No habrá presente en cantidad sustancial agua libre o agua de hidratación, por lo que debe emplearse una etapa de deshidratación, con anterioridad a llevar a cabo la polimerización, preferentemente,

555 aunque no necesariamente, antes de la adición del p-diclorobenceno. El poli(p-fenileno sulfuro) así preparado puede hilarse, por ejemplo a unos 280° C., y extrusionarse, por ejemplo, a unos 100° C. y hasta 110° C., a un ritmo de extracción de unas 4X, sin previo curado, en fibras que tienen una tenacidad de,

560 por lo menos alrededor de 1 gramo por denier (gpd), determinado mediante el método de ASTM D 2256-69, usando una velocidad de elongación de 100 por ciento por minuto. Similarmente, los polímeros de sulfuro de p-fenileno adecuados para la formación de película o el hilado, sin previo curado, y en los que hasta

565 un 10 por ciento aproximadamente de las unidades de sulfuro de p-fenileno periódicas son hidrocarbilos substituídos, pueden producirse mediante la sustitución de hasta un 10 por ciento de moléculas del p-diclorobenceno con p-diclorobenceno de hidrocarbilo substituído, dentro del alcance de los p-dihalobencenos

570 aquí descritos anteriormente, siendo las condiciones de la po-



limerización, del hilado, y de la extracción, conforme a lo descrito en este párrafo.

575 En los siguientes ejemplos, los valores correspondientes a las temperaturas de transición del c-rystal y punto de fusión cristilino, que a lo largo de la descripción que sigue se denominan respectivamente como  $T_m$  y  $T_g$ , se determinaron mediante análisis térmico diferencial. Los valores para la viscosidad inherente se determinaron a 206° C. en 1-cloronaftaleno, en una concentración de polímero de solución al 0,4  
580 g/100 ml. Los valores del flujo de fusión o fundido se determinaron mediante el método de ASTM D 1238-70, modificado hasta una temperatura de 600° F. (316° C.), usando un peso de 5 kg., expresándose el valor como g/10 min. En todos los ejemplos, la expresión "mol(s)" o "mole(s)", quiere decir molécula(s) gramo.

585

E J E M P L O I

Esta es una prueba de control en la que se preparó el poli(p-fenileno sulfuro) conforme al método de la patente norteamericana 3.354.129.

590 Se cargó, en un autoclave con agitador, 127,2 g. (1,0 molécula, ensayo 61,5%) de sulfuro sódico y 276,7 g. de N-metil-2-pirrolidina (NMP). Se calentó la mezcla bajo un flujo lento de  $N_2$  hasta los 202° C., en 2 horas y 5 minutos. El destilado (32 ml.) contenía 22,7 g. de agua. Se enfrió el re-actor hasta los 175° C. y se añadió una solución de 149,9 g.  
595 (1,02 mol) de 1,4-diclorobenceno (DCB), en 50 g. de NMP. El sistema se cerró por completo bajo 20 psig (presión efectiva en libras/pulgada<sup>2</sup>) (2,4 atmósferas) de nitrógeno, y se calentó hasta 245° C., tardando 20 minutos.

600 Después del calentamiento a 245° C. durante 3 horas, y una presión entre 60 y 145 psig (5,1 - 10,9 atmósferas), se



enfrió el reactor hasta la temperatura ambiente.

El producto que se obtuvo fué sólido gris oscuro, lavándose siete veces con porciones de 1 litro de agua caliente, y secándose, a 80° C., en un horno al vacío.

605 La producción fué de 101,4 gramos (94%) de poli-(p-fenileno sulfuro) teniendo una viscosidad inherente de 0,16, a  $T_g$  de 83° C. y un  $T_m$  de 283° C.

E J E M P L O II

610 Esta es una prueba de control en la que el poli(p-fenileno sulfuro) se preparó de conformidad con el método de la patente norteamericana 3.354.129, pero en condiciones ligeramente diferentes de las empleadas en el Ejemplo I.

615 Se preparó una mezcla de reacción, similar a la del Ejemplo I, y se deshidrató calentándola durante 1 hora y 40 minutos, mientras se iba aumentando la temperatura hasta los 205° C. Se recuperaron 30 ml. de destilado, conteniendo 27,0 g. de agua.

620 La solución DCB se cargó con la mezcla de reacción cuando ésta alcanzó una temperatura de 205° C., y la mezcla resultante se calentó hasta los 245° C., en 10 minutos. Pasadas 3 horas a 245° C., durante cuyo periodo la presión estuvo entre 70 y 130 psig (5,8 - 9,8 atmósferas), se enfrió el reactor a la temperatura ambiente.

625 El producto gris oscuro se lavó con agua caliente ocho veces, y se secó a 80° C. en un horno al vacío.

La producción fué de 100,00 g. (92%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,18, un  $T_g$  de 85° C. y un  $T_m$  de 286° C.

630 Los ejemplos III al XI describen el uso de varios acetatos metálicos alcalinos, en condiciones dentro del alcance



dé la invención. El poli(p-fenileno sulfuro) producido en cada uno de estos ejemplos fué de viscosidad inherente superior que el obtenido en cualquiera de los dos ejemplos I y II anteriores.

635

E J E M P L O III

Se cargó el reactor como en el Ejemplo I, excepto que se incluyeron 13,6 g. (0,10 mol) de trihidrato de acetato sódico ( $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). La deshidratación fué realizada mediante el calentamiento, durante 1 hora y 50 minutos, a 205° C.

640

para producir 22 ml. de destilado, conteniendo 22 g. de agua. DCB se cargó como en el Ejemplo I, y una polimerización similar, a una presión entre 65 y 125 psig (5,4 - 9,5 atmósferas) produjo un producto gris tenue. El producto se lavó tres veces en agua caliente, y se secó en un horno al vacío, a 80° C.

645

La producción fué de 101,6 g. (94%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,19, un  $T_g$  de 84° C. y un  $T_m$  de 285° C.

E J E M P L O IV

Se cargó el reactor como en el Ejemplo I, excepto que se incluyeron 68,0 g. (0,5 mol) de trihidrato de acetato sódico. La deshidratación se realizó mediante el calentamiento, durante 2 horas y 50 minutos a 202° C., para producir 51 ml. de destilado, conteniendo 44,7 g. de agua. DCB se cargó como en el Ejemplo I y, una polimerización similar, a una presión entre 65-130 psig (5,4 - 9,8 atmósferas) produjo un producto gris oscuro. El producto se lavó siete veces en agua caliente, en un horno de vacío, a 80° C.

650

655

La producción fué de 97,2 g. (89,8%) de poli-(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,20, un  $T_g$  de 82° C. y un  $T_m$  de 284° C.

660



E J E M P L O V

Se cargó el reactor como en el Ejemplo I, excepto que se incluyeron 136,1 g. (1,0 mol) de trihidrato de acetato sódico. La deshidratación mediante el calentamiento durante 2 horas y 15 minutos, a una temperatura de hasta 200° C., produjo 78 ml. de destilado, conteniendo 72,2 g. de agua. DCB se cargó como en el Ejemplo I, y una polimerización similar, a una presión entre 80 y 130 psig (6,4 - 9,8 atmósferas), produjo un producto gris. El producto se lavó con porciones de 1 litro de agua caliente siete veces, y se secó, a 80° C., en un horno de vacío. La producción fue de 95,6 g. (88%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,23, un T<sub>g</sub> de 83° C. y un T<sub>m</sub> de 283° C.

E J E M P L O VI

Se cargó el reactor como en el Ejemplo I, excepto que se incluyeron 204,2 g. (1,5 mols) de trihidrato de acetato sódico. La deshidratación, realizada mediante el calentamiento durante 2 horas y 30 minutos, hasta una temperatura de 202° C. produjo 107 ml. de destilado, conteniendo 102,9 g. de agua. DCB se cargó como en el Ejemplo I, y una polimerización similar a una presión entre 60-115 psig (5,1 - 8,8 atmósferas) se llevó a cabo para producir un producto gris tenue.

El producto se lavó en porciones de 1 litro de agua caliente, durante seis veces, y se secó a 80° C., en un horno al vacío. La producción fue de 91,6 g. (85%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,20, un T<sub>g</sub> de 81° C. y un T<sub>m</sub> de 285° C.

E J E M P L O VII

Se cargó el reactor como en el Ejemplo II, excepto que se incluyeron 136,1 g. (1,0 mol) de trihidrato de acetato



sódico. La deshidratación, realizada mediante el calentamiento durante 1 hora y 25 minutos, hasta una temperatura de 205° C., produjo 89 ml. de destilado, conteniendo 76,2 g. de agua. DCB, en una cantidad de 147,0 g. (1,0 mol) se cargó como en el Ejemplo II, y una polimerización similar, a una presión entre 60 - 100 psig (5,1 - 7,8 atmósferas), produjo un producto gris. El producto se lavó con porciones de 1 litro de agua caliente, seis veces, y se secó, a 80° C., en un horno al vacío. La producción fué de 96,6 g. (89%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,22, un T<sub>g</sub> de 83° C. y un T<sub>m</sub> de 287° C.

E J E M P L O VIII

Se cargó el reactor como en el Ejemplo II, excepto que se usaron 129,5 g. (1,02 mols, ensayo al 61,5%) de sulfuro sódico, y 136,1 g. (1,0 mol) de trihidrato de acetato sódico se incluyeron. La deshidratación mediante el calentamiento, durante 1 hora y 40 minutos, a temperaturas hasta 205° C., produjo 90 ml. de destilado, conteniendo 81,7 g. de agua. DCB, en cantidad de 147,0 g. (1,0 mol) se cargó como en el Ejemplo II, y una polimerización similar, a una presión entre 50-105 psig (4,4 - 8,1 atmósferas), produjo un producto gris. El producto se lavó en porciones de 1 litro de agua caliente, seis veces, y se secó, a 80° C., en un horno al vacío. La producción fué de 95,9 g. (88,6%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,22, un T<sub>g</sub> de 80° C. y un T<sub>m</sub> de 285° C.

E J E M P L O IX

Se cargó el reactor como en el Ejemplo II, excepto que en el se incluyeron 136,1 g. (1,0 mol) de trihidrato de acetato sódico. La deshidratación se realizó mediante el calentamiento, durante 2 horas y 15 minutos, a 205° C., y produjo



86 ml. de destilado, conteniendo 79,1 g. de agua. DCB se cargó como en el Ejemplo II, y una polimerización similar, llevada a cabo durante 4 horas, a 245° C., a una presión entre 55 y 105 psig (4,7 - 8,1 atmósferas), produjo un producto gris. El producto se lavó en porciones de 1 litro de agua caliente, ocho veces, y se secó, a 80° C., en un horno al vacío. La producción fué de 95,7 g. (88,5%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,24, un flujo fundido de 1295, un  $T_g$  de 87° C. y un  $T_m$  de 285° C. Este material tuvo un flujo fundido de 1295 (ASTM D 1238-70, modificado hasta una temperatura de 600° F. (316° C.) usando un peso de 5 kg., valor expresado como g/10 min.), en ausencia de curado, mientras que el polímero del Ejemplo II tuvo un flujo fundido en exceso de 6000, en ausencia de curado. Para obtener un flujo fundido de unos 1295, se ha de curar parcialmente el poli(p-fenileno sulfuro) de la técnica anterior.

E J E M P L O X

Se cargó el reactor como en el Ejemplo II, excepto que se incluyeron 98,15 g. (1,0 mol) de acetato potásico. La deshidratación mediante el calentamiento, durante 1 hora y 55 minutos, a temperaturas de 205° C., produjo 32 ml. de destilado, conteniendo 29,5 g. de agua. Se cargó DCB como en el Ejemplo II, y una polimerización similar, a una presión entre 50 y 95 psig (4,4 - 7,5 atmósferas) produjo un producto gris oscuro. El producto se lavó ocho veces con porciones de 1 litro de agua caliente, y se secó en un horno al vacío a 80° C. La producción fué de 99,1 g. (92%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,20, un flujo fundido de 3500, un  $T_g$  de 83° C. y un  $T_m$  de 287° C.

E J E M P L O XI



755 Se cargaron en un autoclave agitado 63,6 g. (0,5 mol) de sulfuro sódico (ensayo al 61,5%), 123,3 g. de NMP, y 51,0 g. (0,5 mol) de dihidrato de acetato de litio. El contenido se deshidrató mediante el calentamiento, en 2 horas y 5 minutos, produciendo la deshidratación 31 ml. de destilado, conteniendo 27,8 g. de agua. Se cargó DCB, en cantidad de 74,95 g. (0,51 mol), como en el Ejemplo II, y una polimerización similar, a una presión entre 75-100 psig (6,1 - 78 atmósferas), produjo un producto gris oscuro. El producto se lavó ocho veces con 760 porciones de 1 litro de agua, y se secó, en un horno al vacío, a 80° C. La producción fue de 49,9 g. (90% de poli(p-fenilo sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,20, un flujo fundido de 2460, un T<sub>g</sub> de 83° C. y un T<sub>m</sub> de 288° C.

765 Los Ejemplos XII al XIV demuestran que el uso de ciertos acetatos, específicamente acetato cálcico, acetato cúprico y acetato amónico, no mejoran las propiedades de los polímeros y, en realidad, produce un polímero menos conveniente.

#### E J E M P L O XII

770 Se cargó el reactor como en el Ejemplo II, excepto que se incluyeron 88,1 g. (0,5 mol) de monohidrato de acetato cálcico. La deshidratación (durante 1 hora y 25 minutos a 190°C) produjo 26 ml. de destilado, conteniendo 21,8 g. de agua. Se cargó DCB como en el Ejemplo II, y una polimerización similar se realizó, a una presión entre 85-95 psig (6,8 - 7,5 atmósferas). El producto fue ligeramente coloreado. Se lavó el producto ocho veces en porciones de 1 litro de agua caliente y se secó a 80° C., en un horno al vacío. La producción fue de 91,1 g. (84%) de poli(p-fenileno sulfuro), conteniendo ceniza de 775 porcentaje de peso 16,4. El polímero tuvo una viscosidad inhe- 780



rente de 0,07, un  $T_g$  de 75° C. y un  $T_m$  de 288° C.

E J E M P L O XIII

785 Se cargó el reactor como en el Ejemplo II, excepto que se incluyeron 99,8 g. (0,5 mol) de monohidrato de acetato cúprico. La deshidratación (durante 1 hora y 45 minutos a 199° C) produjo 61 ml. de destilado, conteniendo 49,4 g. de agua. Se cargó DCB como en el Ejemplo II, y una polimerización similar, a una presión entre 70-95 psig (5,8 - 7,5 atmósferas) fué llevada a cabo, obteniéndose un producto negro. El producto

790 se lavó dos veces en porciones de 1 litro de agua caliente, ocho veces en porciones de 1 litro de metanol, y tres veces en porciones de 1 litro de agua, y se secó en un horno al vacío a 80° C. La producción fué de 71,7 g. (66%) de un producto insoluble, conteniendo ceniza de porcentaje de peso 74, y con un

795  $T_g$  de 74° C. y un  $T_m$  de 266° C.

E J E M P L O XIV

800 Se cargó el reactor como en el Ejemplo II, excepto que se incluyeron 77,1 g. (1,0 mol) de acetato amónico. La deshidratación (durante 2 horas y 5 minutos, hasta 200° C.) produjo 50 ml. de destilado, conteniendo 40,3 g. de agua. Se cargó DCB como en el Ejemplo II, y una polimerización similar, a una presión entre 80 y 160 psig (6,4 - 11,9 atmósferas) produjo un producto multicolorado. El producto se lavó seis veces con porciones de 1 litro de agua, y dos veces con porciones

805 de 1 litro de metanol, y se secó en un horno al vacío, a 80° C. La producción fué de 56 g. (52%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,07, un  $T_g$  de 65° C. y un  $T_m$  de 270° C.

810 Los Ejemplos XV al XVIII exponen el uso de otras temperaturas y otros carboxilatos metálicos alcalinos. El Ejemplo



XIX es una prueba de control fuera del alcance de esta invención, empleando una temperatura de 265° C., donde el polímero producido tuvo una viscosidad inherente inferior que la obtenida en los Ejemplos XV, XVI ó XVII.

815

E J E M P L O XV

A un autoclave con agitador se cargaron 127,2 g. (1,0 mol, ensayo al 61,5%) de sulfuro sódico, 136,1 g. (1,0 mol) de trihidrato de acetato sódico, y 276,7 g. de NMP. La deshidratación (durante 1 hora y 25 minutos hasta 206° C.) produjo 85 ml. de destilado, conteniendo 72,0 g. de agua. Se añadió una solución de 149,9 g (1,02 mol) de DCB en 50 g. de NMP, y el conjunto se calentó, sometido a presión de nitrógeno, hasta 265° C., en 20 minutos. Después del calentamiento a 265° C. durante 3 horas (presión 70-130 psig (5,8 - 9,8 atmósferas)), la mezcla se enfrió hasta la temperatura ambiente. El producto (sólido gris oscuro) se lavó diez veces en porciones de 1 litro de agua caliente, y se secó en un horno al vacío, a 80° C. La producción fue de 95,6 g. (88% de poli-(p-fenileno sulfuro) con una viscosidad inherente de 0,26, un flujo fundido de 870, un T<sub>g</sub> de 87° C. y un T<sub>m</sub> de 285° C.

820

825

830

E J E M P L O XVI

Se cargaron a un autoclave con agitador 127,2 g. (1,0 mol, ensayo al 61,5%) de sulfuro sódico, 96,1 g. (1,0 mol) de propionato sódico, 54,0 g. (3,0 mols) de agua y 276,7 g. de NMP. La deshidratación (durante 1 hora y 35 minutos, hasta 208° C.) produjo 83 ml. de destilado, conteniendo 75,0 g. de agua. Se cargó DCB como en el Ejemplo XV, y la mezcla se calentó hasta 265° C., en 20 minutos. Una polimerización similar (presión 75-130 psig (6,1 - 9,8 atmósferas)), produjo un producto negro, que se lavó once veces con porciones de 1 litro

835

840



15

de agua caliente, y se secó en un horno al vacío. La producción fué de 87,4 g. (81%) de poli(p-fenileno sulfuro); con una viscosidad inherente de 0,28, un flujo fundido de 4700, un  $T_g$  de 85° C. y un  $T_m$  de 286° C.

845

E J E M P L O XVII

Se cargaron a un autoclave con agitador 63,6 g. (0,5 mol, ensayo al 61,5%) de sulfuro sódico, 51,0 g. (0,5 mol) de dihidrato de acetato de litio, 123,3 g. de NMP y 9,0 g. (0,5 mol) de agua. La deshidratación durante 1 hora y 20 minutos, hasta unos 205° C.) produjo 29 ml. de destilado, conteniendo 25,7 g. de agua. Se cargo DCB (74,95 g. 0,51 mcl) en NMP (40 g.), como en el Ejemplo XV, y una polimerización similar, a 265° C. (presión 70-115 psig (5,8 - 8,8 atmósferas)), se llevó a cabo, durante 3 horas. El producto se lavó ocho veces con porciones de 1 litro de agua caliente. La producción fué de 46,7 g. (86%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,34, un flujo fundido de 300, un  $T_g$  de 90° C. y un  $T_m$  de 284° C.

850

855

E J E M P L O XVIII

Se llevó a cabo una polimerización comparable a la de la prueba XVII, salvo que la temperatura de polimerización fué de 285° C. La producción fué de 47,2 g. (87,3%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,21, un flujo fundido de 1000, un  $T_g$  de 87° C. y un  $T_m$  de 286° C.

860

E J E M P L O XIX

Se cargaron a un autoclave con agitador 172,2 g. (1,0 mol, ensayo al 61,5%) de sulfuro sódico, y 276,7 g. de NMP. La deshidratación (durante 1 hora y 35 minutos, hasta los 215° C.) produjo 27 ml. de destilado, conteniendo 24,5 g. de agua. Se cargó DCB (149,9 g., 1,02 mols) en 50 g. de NMP, y la

865

870



mezcla de reacción se enfrió por completo, bajo nitrógeno a  
20 psig (1,4 atmósferas) y se calentó hasta 265° C., en 10  
minutos. Después del calentamiento durante tres horas (pre-  
sión 75-150 psig (6,1 - 11,2 atmósferas)), el reactor se en-  
875 frió a la temperatura ambiente, y el polímero se recuperó.

El producto se lavó nueve veces en porciones de 1  
litro de agua caliente, y se secó en un horno al vacío, a 80° C.  
Se recuperaron 107,0 g. (99%) de poli(p-fenileno sulfuro), con  
una viscosidad inherente de 0,14, un  $T_g$  de 85° y un  $T_m$  de 289°C.

880

E J E M P L O XX

Se produjeron tres polímeros, cada uno poli(p-feni-  
leno sulfuro) y se compararon sus propiedades como filamento,  
con curado previo cuando se quiso.

El primer polímero fué poli(p-fenileno sulfuro),  
885 obtenido mediante el método de la patente norteamericana  
3.354.129, empleando 1,4-diclorobenceno, sulfuro sódico y  
N-metil-2-pirrolidina, sin el uso de un carboxilato metálico  
alcalino.

El segundo polímero se produjo empleando los mismos  
890 materiales, y de conformidad con el método de esta invención,  
habiendo incluido en la mezcla de reacción una molécula de  
trihidrato de acetato sódico por molécula de sulfuro sódico.  
Este polímero se obtuvo mediante la deshidratación de una mez-  
cla preparada con 955 g. (7,5 moles) de sulfuro sódico hidra-  
895 tado, 1020 g. (7,5 moles) de trihidrato de acetato sódico, y  
2565 g. de NMP, seguido mediante una adición de 1128 g. (7,67  
moles) de DCB en 513 g. de NMP, llevándose a cabo la polimeri-  
zación entonces, a 246° C., durante cuatro horas, a 30-70 psig  
(3,0 - 5,8 atmósferas).

900

El tercer polímero se obtuvo empleando aquellos mate-



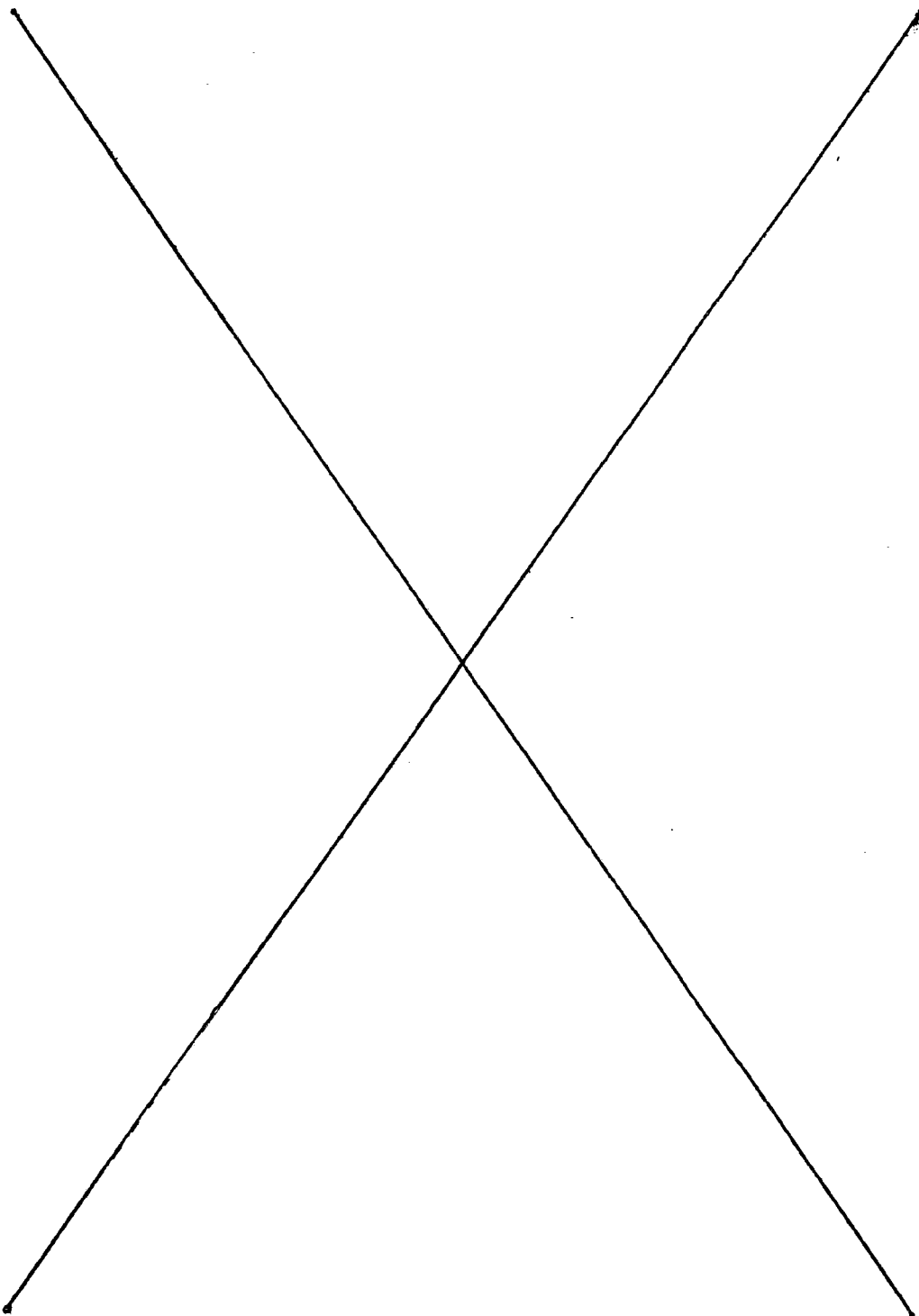
905 riales que se utilizaron para la producción del primer polí-  
mero, y de conformidad con el método de esta invención, ha -  
biéndose incluido en la mezcla de reacción una molécula de  
acetato de litio por molécula de sulfuro sódico. La prepara-  
ción de este polímero se describe en el Ejemplo XVII.

910 Los valores de las viscosidades inherentes de los  
polímeros fueron determinados con anterioridad al curado de  
los mismos. Los valores del flujo fundido (ASTM D 1238-70,  
modificado hasta una temperatura de 600° F (316° C.), usando  
un peso de 5 kg., valor expresado como g/10 min.)), se deter-  
minaron en los polímeros después del curado, excepto para el  
citado tercer polímero anterior, cuyo flujo fundido se deter-  
minó sin curado previo.

915 Los polímeros primero y segundo, y el polímero terce-  
ro no curado, fueron todos individualmente hilados por fusión  
en monofilamentos, empleando una hilera de 20 x 50 mil (0,5 -  
1,3 mm.), y un solo orificio, y extrusionándolos a una velo-  
cidad de unos 4X. Los filamentos resultantes se probaron des-  
pués a efectos de tenacidad, alargamiento y módulo inicial  
920 (ASTM D 2256-69, usando un ritmo opcional de alargamiento del  
100 por cien por minuto). Estos datos se recogen en la Tabla I.  
Los datos indican que el tercer poli(p-fenileno sulfuro), pro-  
ducido empleando acetato de litio, no requirió curado previo  
para ser hilado y extruido, y producir una fibra de propieda-  
des excepcionales. El poli(p-fenileno sulfuro) no curado pro-  
ducido mediante el uso de acetato de litio, y el poli(p-fenileno  
925 sulfuro) curado producido mediante el uso de acetato sódico,  
fueron superiores que el poli(p-fenileno sulfuro) curado pro-  
ducido en ausencia de un carboxilato metálico alcalino, parti-  
cularmente según se indica por los valores para tenacidad. Es-  
930



pecialmente de resaltar a este respecto fué el poli(p-fenileno sulfuro) no curado, producido mediante el empleo de acetato de litio.



T A B L A I

Propiedades y producción de filamentos

Polímero	Acetato añadido	Flujo fundido	Cura a 260° C (después de la cura)	Tiempo la cura horas	I.V. (a)	Formación de filamentos		Veloc. extrus. %	Denier	Tenacidad gpd	Pruebas de filamentos Alargamiento %	Módulo inicial
						Temp. de hilado °C	Temp. de extrus. °C					
1	Ninguno	490	0.5	0.17	290	100	4X	28	1.8	27	40	
2	Acetato sódico	585	2	0.18	285	100	4.3X	22	3.0	25	48	
3	Acetato de litio (no curado)	300	Ninguno	0.34	280	100	4X	20	4.3	24	52	

(a) → I.V. - Viscosidad inherente.

431035

15





15

945 El siguiente ejemplo explica el uso ventajoso del acetato sódico con bisulfuro sódico como fuente del azufre.

E J E M P L O XXII

Se cargaron en un autoclave con agitador 83,6 g. (1,0 mol, ensayo al 67%) de bisulfuro sódico, 136,1 g. (1,0 mol) de trihidrato de acetato sódico ( $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) y 276,7 g. 950 de NMP. La deshidratación se realizó durante 1 hora y 30 minutos hasta los 194° C., y produjo 89 ml. de destilado, conteniendo 74,7 g. de agua. Se enfrió el reactor hasta 175° C. y se añadió una solución de 149,9 g. (1,02 mol) de DCB en 50 g. de NMP. El conjunto se enfrió totalmente, bajo 20 psig  $\text{N}_2$  955 (nitrógeno a 2,4 atmósferas), y se calentó hasta 245° C. en 20 minutos, manteniéndose la mezcla a 245° C. durante 3 horas, a una presión entre 100-180 psig (7,8 - 13,2 atmósferas). El producto amarillo se lavó cuatro veces con porciones de 1 litro de agua caliente, y dos veces con porciones de 1 litro de 960 metanol. El producto se secó a 50° C. en un horno al vacío. Se recuperó una producción de 57,4 g. (53%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,04, un  $T_g$  de 52° C. y un  $T_m$  de 268° C.

Con fines comparativos, una polimerización realizada 965 en condiciones semejantes, pero excluyendo el uso de acetato sódico, produjo 43,1 g. (40%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,03, un  $T_g$  de 57° C. y un  $T_m$  de 258° C. Así, la viscosidad inherente del polímero fué mayor cuando se empleó acetato sódico.

970 Los siguientes ejemplos XXIII y XXIV explican el beneficio que se deriva del uso del acetato sódico con N-metil-2-pirrolidinationa (NMPT) como fuente del azufre.

E J E M P L O XXIII



Se cargaron en un autoclave con agitador 163 g.  
975 (4,0 mols) ensayo al 97%) de NaOH, 200 ml. de agua y 500 g.  
de NMP. Se calentó el conjunto bajo un flujo rápido de N<sub>2</sub> a  
200° C. en tres horas y 24 minutos, y se recogieron 190 ml. de  
destilado. Se añadieron, en una mezcla, 230 g. (2,0 moles) de  
NMP y 298 g. (2,03 moles) de DCB, y la mezcla resultante se  
980 cerró totalmente bajo N<sub>2</sub> a 150 psig (10,5 atmósferas). Se ca-  
lentó la mezcla hasta 250° C. en 41 minutos, y se mantuvo a  
esa temperatura durante tres horas, bajo una presión entre 170  
y 200 psig (12,7 - 14,6 atmósferas). El contenido de la auto-  
clave se enfrió a la temperatura ambiente. Se recuperó el po-  
985 límero, y se lavó y secó en la forma habitual.

Se recuperaron 189 g. (87,5%) de poli(p-fenileno sul-  
furo), con una viscosidad inherente de 0,11.

E J E M P L O    XXIII

Se cargaron en un autoclave con agitador 163 g.  
990 (4,0 moles, ensayo al 97%) de NaOH, 200 ml. de agua, 616 g. de  
NMP y 136 g. (1,0 mol) de NaOAc·3H<sub>2</sub>O. La deshidratación se rea-  
lizó durante 1 hora y 53 minutos, hasta una temperatura de  
200° C. y produjo 235 ml. de destilado. Se añadió una mezcla  
de 230 g. (2,0 mols) de NMP y 300 g. (2,02 mols) de DCB al  
995 autoclave, y el conjunto se enfrió totalmente, bajo N<sub>2</sub> a 190  
psig(13,9 atmósferas, y se calentó hasta 250° C. en 30 minutos.  
Después de calentar tres horas a 250°, a una presión entre  
210-230 psig (15,3 - 16,6 atmósferas), se enfrió el autoclave  
hasta la temperatura ambiente. Se recuperó el polímero, y se  
1.000 lavó y secó en forma habitual.

Se recuperaron 161 g (75%) de poli(p-fenileno sulfuro)  
con una viscosidad inherente de 0,17.

De esta forma, la viscosidad inherente del polímero



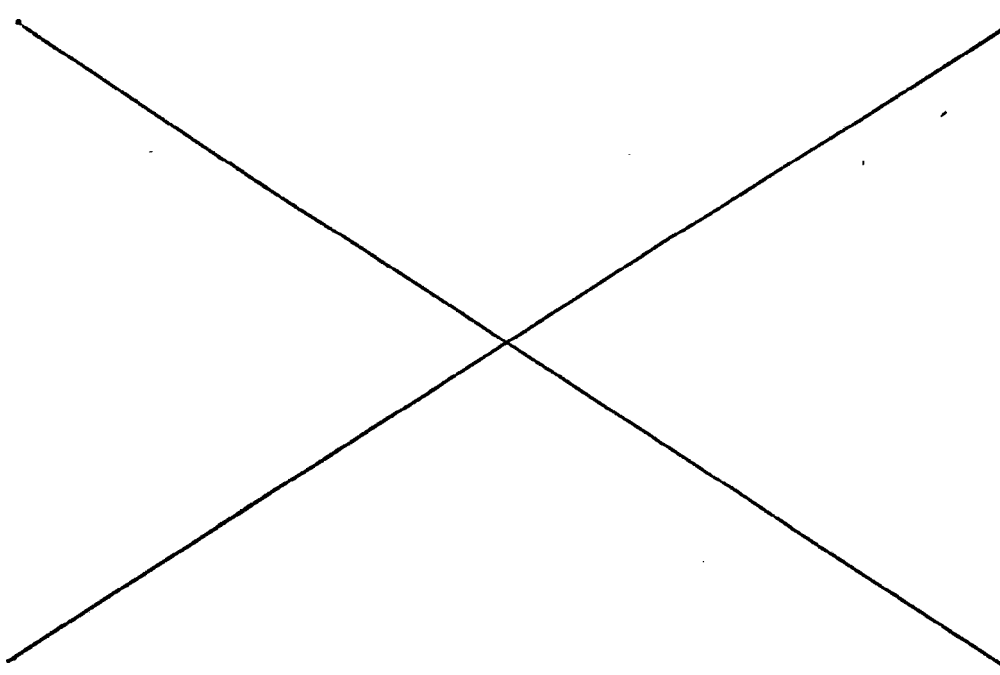
1:005 fué mucho mayor que la del polímero producido en el Ejemplo XXII.

E J E M P L O XXIV

1.010 Lo que sigue explica el efecto del acetato sódico en la preparación de poli(p-fenileno sulfuro) de elevado peso molecular, partiendo del disulfuro de carbono o del azufre elemental, como fuente del azufre.

1.015 En todos los ejemplos, la preparación de polímeros se realizó conforme a los métodos de los ejemplos anteriores, a excepción de que se añadieron diferente fuente de azufre y acetato sódico, según lo indicado, obteniéndose el acetato sódico a veces "in situ". En cada caso se emplearon, aproximadamente 327 g. de NMP por 1,03 moles de DCB, y la fase de deshidratación fué seguida de la polimerización a 246° C. durante 3 horas. En las Tablas II, III y IV las producciones de polímero se basan en la producción teórica de 108 g. de poli(p-fenileno sulfuro) de cada mol de DCB empleada.

1.020 Los resultados fueron los siguientes:



T A B L A II

Acetato sódico y disulfuro de carbono. Relación Mol. de CS<sub>2</sub> a NaOH de 0,50 a 3,0 a 1,03 respectivamente

Acetato sódico, Mol por 1,03 mol de DCB	Método de adición de NaOAc	Producción de polímero, expresada en %	Propiedades de Viscosidad inherente. Tm 20°C.	Geniza Peso %
0	-	90	0,12	1,8
0,10	Sal al comienzo (a)	92	0,13	0,63
0,25	Sal al comienzo (a)	89	0,17	1,1
0,50	Sal al comienzo (a)	89	0,20	0,67
0,50	Formación sin situ (b)	88	0,21	0,66

(a) Sal en forma de NaOAc · 3H<sub>2</sub>O introducida en la mezcla de reacción al comienzo.  
 (b) 0,50 mol extra NaOH y 0,50 mol 99,7% ácido acético glacial, introducidos en la mezcla de reacción al comienzo.



1 38 43 1 0 6 5

1.025

1.030

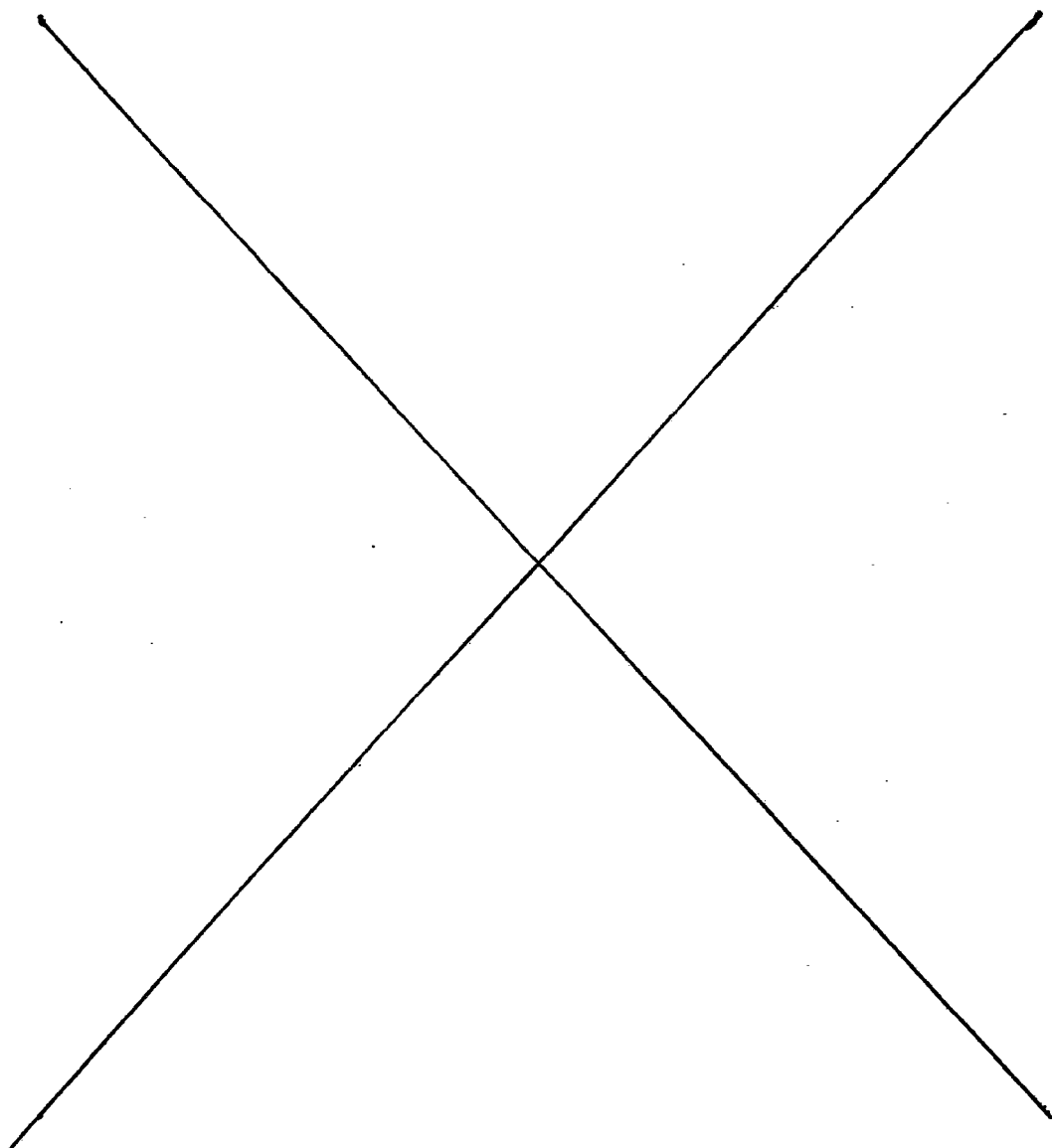
1.035



Los datos de la Tabla II muestran que usando disulfuro de carbono, la presencia de acetato sódico perfeccionó la viscosidad inherente del poli(p-fenileno sulfuro) y tendió a disminuir el contenido de cenizas.

1.040

Datos comparables, empleando acetato sódico y azufre elemental como fuente de azufre, para poli(p-fenileno sulfuro) pre-parado de conformidad con los métodos de los ejemplos anteriores, se muestran en las Tablas III y IV.



T A B L A III

Acetato sódico y azufre elemental. Relación de S (Átomos-gramo) a NaOH (Mols) a DCB (Mols) de 1,125 a 2,81 a 1,03 respectivamente

	Acetato sódico, Mol por 1,03 mols de DCB	Método de adición de NaOAc	Producción de polímero, expresada en %	Propiedades del polímero	
				Viscosidad inherente	Cenizas Peso %
1.045	0	—	75	0,07	1,7
	0,25	Sal al comienzo (a)	79	0,11 (b)	1,2
	0,50	Sal al comienzo (a)	75	insoluble	0,93
	0,50	Sal y DCB al comienzo (a) (c)	67	insoluble	1,5
1.055	0,50	0,5 mol extra NaOH y 0,50 mol 99,7% ácido acético al comienzo	81	0,10	0,80
	0,50	Como sal disuelta en 75 ml. de agua, después de calentar la carga hasta 300°F. (a)	80	0,10	0,69
1.060	0,50	Como sal disuelta en 75 ml. de agua al comienzo (a)	85	0,09	0,58

(a) La sal utilizada fué NaOAc · 3H<sub>2</sub>O.

(b) Porción disuelta, filtrada y reprecipitada del producto.

(c) El DCB que se destiló por completo durante la deshidratación, fué introducido de nuevo en el autoclave.





15

T A B L A IV

Acetato sódico y azufre elemental. Relación de S (Átomos-gramo)  
a NaOH (Mols) a DCB (Mols) de 1,19 a 2,98 a 1,03 respectivamente

1.070

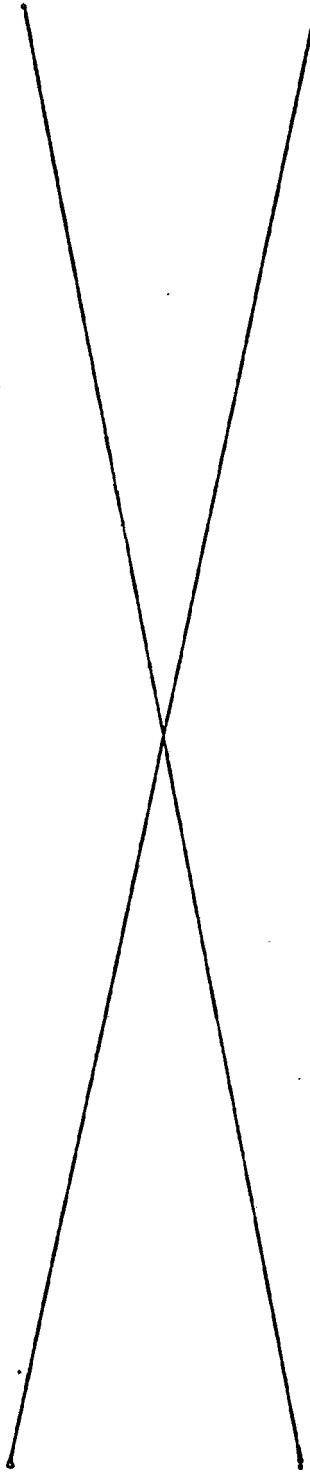
<u>Acetato sódico, Mol</u> <u>por 1,03 mols de DCB</u>	<u>Método de adición</u> <u>de NaOAc</u>	<u>Producción de</u> <u>polímero, ex-</u> <u>presada en %</u>	<u>Propiedades del polímero</u> <u>Viscosidad</u> <u>inherente</u>	<u>Cenizas</u> <u>Peso%</u>
---	---	---	--	--------------------------------

1.075

0	--	79	0,07	2,1
---	----	----	------	-----

1.080

0,50	0,50 mol extra de NaOH y 0,50 mol 99,7% de ácido acético placial, al comienzo	77	0,11	0,87
------	---	----	------	------





Los datos de las Tablas III y IV muestran que, usando el azufre elemental, la presencia del acetato sódico mejoró la viscosidad inherente del poli(p-fenileno sulfuro), y tendió a bajar el contenido de cenizas.

1.085

E J E M P L O XXV

Esta es una prueba de control en la que el poli(p-fenileno sulfuro) se preparó de conformidad con el método de la patente norteamericana 3.354.129.

1.090

Se cargaron a un autoclave con agitador 65,2 g. (0,5 mol, ensayo al 60%) de sulfuro sódico, 0,2 g. de hidróxido sódico (para reaccionar con el bisulfuro sódico y el tiosulfato sódico presentes en indicios en el sulfuro sódico), y 158,3 g. de NMP. La deshidratación de la mezcla mediante el calentamiento hasta 205° C., produjo 16 ml. de destilado, conteniendo

1.095

14,3 g. de agua. A la mezcla residual se cargaron 74,95 g. (0,51 mol) de DCB y 40 g. de NMP. La mezcla resultante se calentó durante 3 horas a 265° C., a una presión entre 75-130 psig (6,1 - 9,8 atmósferas). El producto resultante se lavó ocho veces con agua caliente, y se secó, a 80° C., bajo nitrógeno, en un horno al vacío, para obtener una producción de

1.100

51,1 g. (94,5%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,18, un flujo de fusión de 3840, un T<sub>g</sub> de 84° C. y un T<sub>m</sub> de 285° C.

E J E M P L O XXVI

1.105

Esta prueba demuestra el uso del benzoato de litio en la preparación de poli(p-fenileno sulfuro).

Se cargaron a un autoclave con agitador 65,2 g. (0,5 mol, ensayo al 60%) de sulfuro sódico, 0,2 g. de hidróxido sódico (para reaccionar con bisulfuro sódico y tiosulfato sódico presentes como indicios en el sulfuro sódico), 64,03 g.

1.110



15

- (0,5 mol) de benzoato de litio, y 158,3 g. de NMP. La deshidratación de la mezcla, mediante el calentamiento hasta 205° C., produjo 15 ml. de destilado, conteniendo 14,1 g. de agua. A la mezcla residual se cargaron 74,95 g. (0,51 mol) de DCB y 40 g. de NMP. La mezcla resultante se calentó durante 3 horas a 265° C., a una presión entre 75 y 115 psig (6,1 - 8,8 atmósferas). El producto resultante de la reacción se lavó ocho veces con agua caliente, y se secó, bajo nitrógeno a 80° C., en un horno al vacío, para obtener una producción de 46,3 g. (85,5%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,34, un flujo de fusión de 118, un T<sub>g</sub> de 89° C. y un T<sub>m</sub> de 281° C.

- De esta forma, basándose en la viscosidad inherente y en el flujo de fusión, el polímero anterior producido mediante el uso de benzoato de litio, tuvo un peso molecular muy superior que el obtenido en la prueba de control (Ejemplo XXV) sin emplear benzoato.

E J E M P L O XXVII

- Esta prueba demuestra el uso del benzoato de litio en un proceso de polimerización, realizado a 275° C.

- Se cargaron a un autoclave con agitador 65,2 g. (0,5 mol, ensayo al 60%) de sulfuro sódico, 0,2 g. de hidróxido sódico (para reaccionar con el bisulfuro sódico y el tiosulfato sódico presentes como indicios en el sulfuro sódico), 64,03 g. (0,5 mol) de benzoato sódico, y 158,3 g. de NMP. La deshidratación de la mezcla, mediante el calentamiento hasta 205° C., produjo 19 ml. de destilado, conteniendo 16,5 g. de agua. A la mezcla residual se cargaron 74,95 g. (0,51 mol) de DCB y 40 g. de NMP. La mezcla resultante se calentó durante 3 horas a 275° C., a una presión entre 90 y 135 psig (7,1 - 10,2



atmósferas). El producto de reacción se lavó ocho veces con agua caliente, y se secó a 80° C. bajo nitrógeno, en un horno al vacío, para obtener una producción de 47,2 g. (87,2%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,31 un flujo de fusión de 124, un  $T_g$  de 88° C. y un  $T_m$  de 281° C.

1.145

E J E M P L O XXVIII

Esta prueba demuestra el uso de benzoato de litio en un proceso de polimerización, realizado a 265° C. durante 6 horas, a continuación de la deshidratación de una mezcla, a la que se había añadido agua.

1.150

Se cargaron a un autoclave con agitador 65,2 g. (0,5 mol, ensayo al 60%) de sulfuro sódico, 0,2 g. de hidróxido sódico (para reaccionar con el bisulfuro sódico y el tiosulfato sódico presentes en indicios en el sulfuro sódico), 64,03 g. (0,5 mol) de benzoato de litio, 27,0 g. de agua, y 153,3 g. de NMP de grado espectral. La deshidratación de la mezcla, mediante el calentamiento hasta 205° C., produjo 48 ml. de destilado, conteniendo 43,5 g. de agua. A la mezcla residual se cargaron 74,95 g. (0,51 mol) de DCB y 40 g. de NMP. La mezcla resultante se calentó durante 6 horas a 265° C., y a una presión entre 70 y 125 psig (5,8 - 9,5 atmósferas). El producto de reacción, que estuvo formado por bolas finas en una solución gris, se lavó ocho veces con agua caliente, y se secó a 80° C., bajo nitrógeno, en un horno al vacío, para obtener una producción de 46,5 g. (86%) de poli(p-fenileno sulfuro), en forma de esferas muy pequeñas, con una viscosidad inherente de 0,35, un flujo de fusión de 93, un  $T_g$  de 88° C. y un  $T_m$  de 280° C.

1.155

1.156

1.165

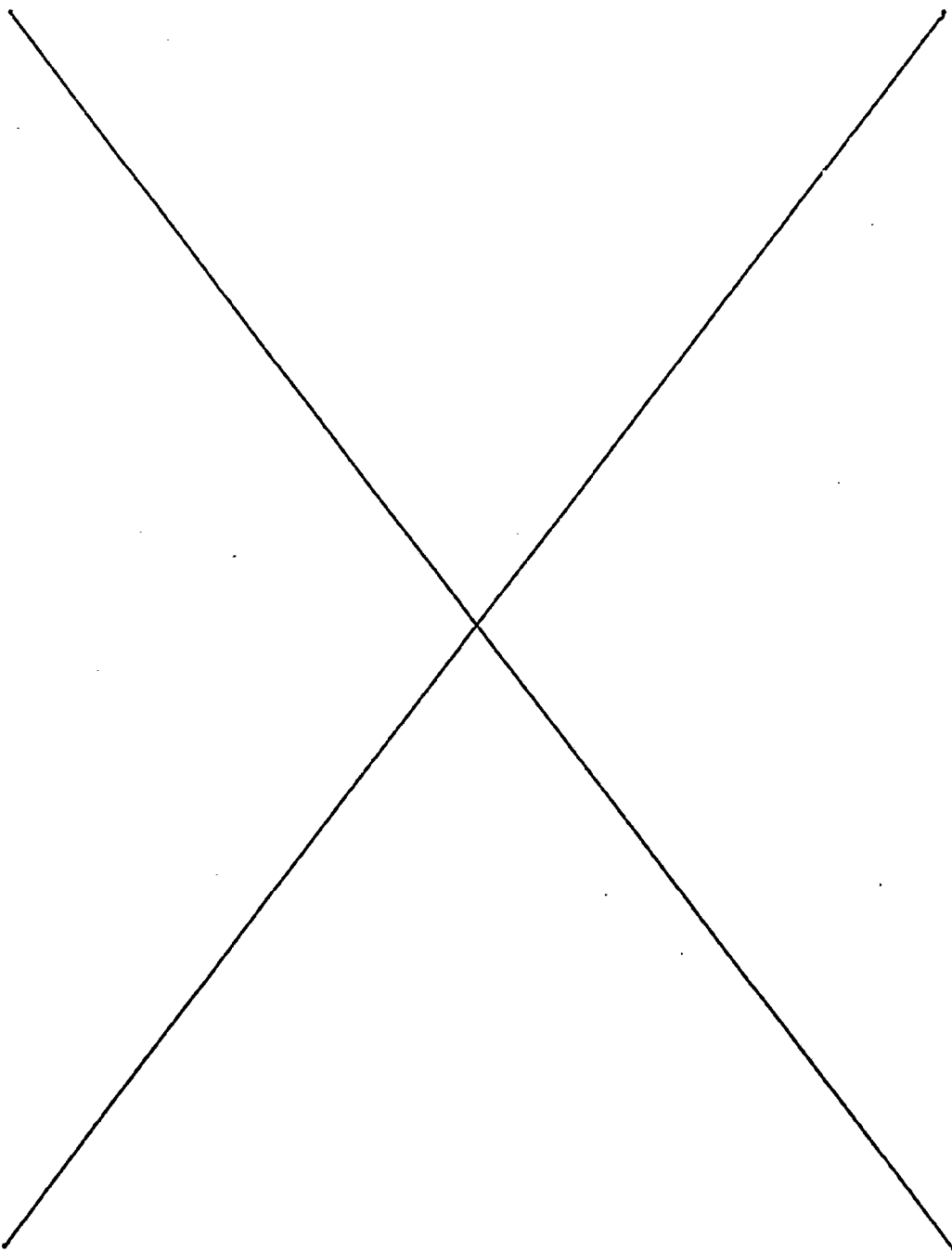
1.170

El poli(p-fenileno sulfuro) anterior, sin curado previo, fué hilado fundido a 285° C., en monofilamentos, empleando una hilera de 20 x 50 mil, de un solo orificio, y los filamentos



1.175

se extrusionaron usando diferentes temperaturas y velocidades de extrusión. Los filamentos resultantes se probaron a efectos de tenacidad, alargamiento y módulo inicial, mediante el método que se muestra en el ejemplo XX. Los datos, que se recogen en la Tabla V, muestran las excelentes propiedades, incluyendo la elevada tenacidad de los filamentos.

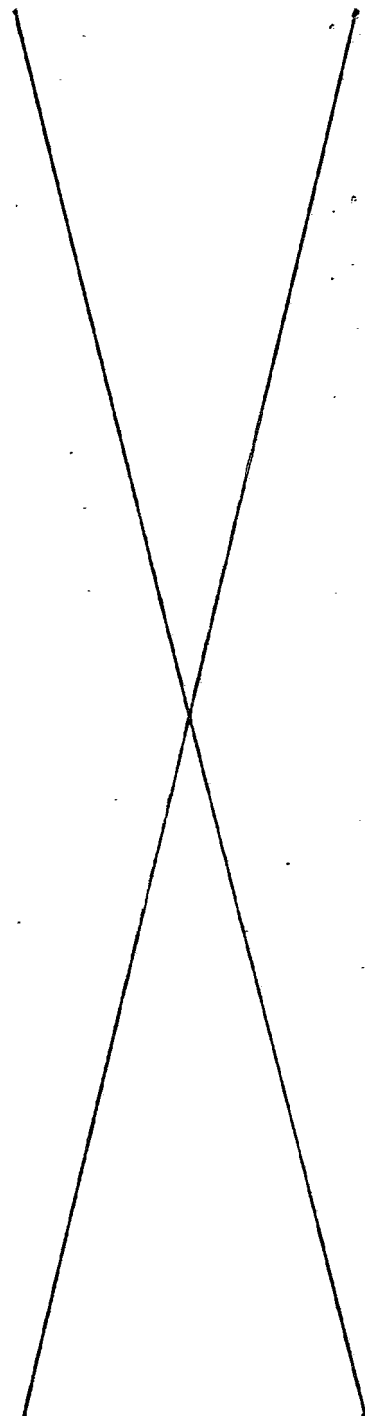




T A B L A V

Propiedades y producción de filamentos

<u>Filamento</u>	<u>Temp. extrus. en ° C.</u>	<u>Límite veloc. extrus.</u>	<u>Denier</u>	<u>Tenacidad</u>	<u>Alargamiento</u>	<u>Modulo inicial gpd</u>
A	100	3,95X	25,0	3,3	18	40
B	110	4,6X	22,5	4,9	20	49
C	110	4,2X	22,5	4,9	21	50



L.180



E J E M P L O XXIX

1.185 Esta prueba demuestra el uso de benzoato sódico en un proceso de polimerización, realizado a 265° C.

Se cargaron a un autoclave con agitador 65,2 g. (0,5 mol, ensayo al 60%) de sulfuro sódico, 0,2 g. de hidróxido sódico (para reaccionar con el bisulfuro sódico y el

1.190 tiosulfato sódico presente como indicios en el sulfuro sódico), 72,06 g. (0,5 mol) de benzoato sódico, y 158,3 g. de NMP. La deshidratación de la mezcla mediante el calentamiento hasta 205° C. produjo 15 ml. de destilado, conteniendo 15,0 g. de

1.195 DCB y 40 g. de NMP. La mezcla resultante se calentó durante 3 horas a 265° C., a una presión entre 70 y 110 psig (5,8 - 8,5 atmósferas). El producto de reacción se lavó ocho veces con agua caliente, y se secó a 80° C. bajo nitrógeno, en un horno

1.200 al vacío, para obtener una producción de 45,6 g. (84,2%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,28, un flujo de fusión de 665, un  $T_g$  de 86° C. y un  $T_m$  de 281° C.

De esta forma, basándose en la viscosidad inherente y en el flujo de fusión anteriores, el anterior polímero producido mediante el uso de benzoato sódico, en un proceso de

1.205 polimerización realizado a 265° C., fué de un peso molecular mucho más elevado que el obtenido en la prueba de control (Ejemplo XXV), sin el empleo de benzoato.

E J E M P L O XXX

1.210 Esta es otra prueba poniendo de manifiesto el uso de benzoato sódico en un proceso de polimerización realizado a 265° C.

A un autoclave con agitador se cargaron 65,2 g. (0,5 mol, ensayo al 60%) de sulfuro sódico, 0,2 g. de hidróxido



- 1.215 sódico (para reaccionar con bisulfuro sódico y tiosulfato sódico presentes como indicios en el sulfuro sódico), 72,06 g. (0,5 mol) de benzoato sódico, y 158,3 g. de NMP. La deshidratación de la mezcla mediante el calentamiento hasta 205° C., produjo 14 ml. de destilado, conteniendo 13,8 g. de agua. A la mezcla residual se cargaron 74,95 g. (0,51 mol) de DCB y
- 1.220 40 g. de NMP. Se calentó la mezcla resultante durante 3 horas a 265° C., y a una presión de 70 - 100 psig (5,8 - 7,8 atmósferas). El producto resultante se lavó ocho veces con agua caliente, y se secó a 80° C., bajo nitrógeno, en un horno al vacío, para obtener una producción de 42,2 g. (78%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,33, un flujo de fusión de 100, un  $T_g$  de 89° C. y un  $T_m$  de 280° C.
- 1.225

De esta forma, de nuevo, el poli(p-fenileno sulfuro) producido mediante el uso de benzoato sódico en un proceso de polimerización, realizado a 265° C., fué de un peso molecular mucho más elevado que el obtenido en la prueba de control (Ejemplo XXV) sin emplear benzoato.

1.230

E J E M P L O XXXI

Esta es una prueba de control en la que el poli(p-benzoato sulfuro) se preparó de conformidad con el método de la patente norteamericana 3.354.129.

1.235

Se cargaron a un autoclave con agitador 127,2 g. (1,0 mol, ensayo al 61,5%) de sulfuro sódico, y 276,7 g. de NMP. La deshidratación de la mezcla mediante el calentamiento hasta 215° C. produjo 22 ml. de destilado, conteniendo 21,2 g. de agua. A la mezcla residual se cargaron 149,9 g. (1,02 moles) de DCB y 50 g. de NMP. La mezcla resultante se calentó durante 3 horas a 245° C., y a una presión entre 20 y 100 psig (2,4 - 7,8 atmósferas). El producto de reacción se lavó con agua ca-

1.240



1.245 liente, y se secó al vacío, para obtener una producción de 100,8 g. (93,2%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,16, un  $T_g$  de 85° C. y un  $T_m$  de 288° C.

E J E M P L O XXXII

1.250 Esta es una prueba fuera del alcance de esta invención, en la que el poli(p-fenileno sulfuro) se preparó a 245° C, usando benzoato sódico.

Se cargaron a un autoclave con agitador 127,2 g. (1,0 mol, ensayo al 61,5%) de sulfuro sódico (14,4 g. (0,1 mol)) de benzoato sódico, y 276,7 g. de NMP. La deshidratación de la mezcla mediante el calentamiento hasta 203° C., produjo 23 ml.

1.255 de destilado, conteniendo 21,7 g. de agua. A la mezcla residual se cargaron 149,9 g. (1,02 moles) de DCB y 50 g. de NMP. La mezcla resultante se calentó durante 3 horas a 245° C., y a una presión entre 60 y 155 psig (5,1 - 11,5 atmósferas). El producto de reacción se lavó con agua caliente, y se secó al

1.260 vacío, para obtener una producción de 100,2 g. (92,6%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,17, un  $T_g$  de 85° C. y un  $T_m$  de 286° C.

1.265 De esta forma, basándose en la viscosidad inherente, el peso molecular del polímero anterior producido mediante el uso de benzoato sódico, en el proceso de polimerización realizado a 245° C., no fue considerablemente diferente que el del polímero producido en la prueba de control (Ejemplo XXXI), sin el empleo de benzoato.

E J E M P L O XXXIII

1.270 Esta es otra prueba realizada fuera del alcance de esta invención, en la que el poli(p-benzoato sulfuro) se preparó a 245° C., usando benzoato sódico, esta vez a una concentración superior.



- 1:275 Se cargaron a un autoclave con agitador 127,2 g. (1,0 mol, ensayo al 61,5 %) de sulfuro sódico, 144,1 g. (1,0 mol) de benzoato sódico, y 276,7 g. de NMP. La deshidratación de la mezcla mediante el calentamiento hasta 225° C. produjo 22 ml. de destilado, conteniendo 22 g. de agua. A la mezcla residual se cargaron 149,9 g. (1,02 moles) de DCB y
- 1:280 50 g. de NMP. La mezcla resultante se calentó durante 3 horas a 245° C., a una presión entre 40 y 85 psig (3,7 - 6,8 atmósferas). El producto de reacción se lavó con agua caliente, y se secó hasta obtener una producción de 92,5 g. (85,5%) de poli(p-fenileno sulfuro), con una viscosidad inherente de 0,16, un  $T_g$  de 75° C. y un  $T_m$  de 290° C.
- 1:285

De esta forma, basándose en la viscosidad inherente, el peso molecular del anterior polímero producido mediante el uso del benzoato sódico en el proceso de polimerización, realizado a 245° C., fué el mismo que el del polímero producido en la prueba de control (Ejemplo XXXI), sin emplear benzoato.

1:290

E J E M P L O XXXIV

Esta es una prueba de control fuera del alcance de esta invención, en la que se produjo un copolímero de sulfuro de arileno, mediante el uso de DCB y 2,5-dicloro-p-xileno.

1:295

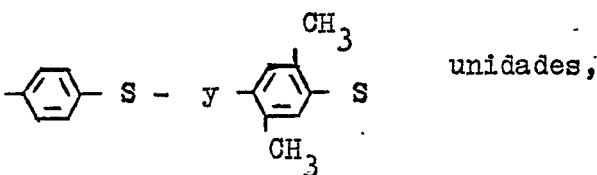
Se cargaron a un autoclave con agitador 65,2 g. (0,5 mol, ensayo al 60%) de sulfuro sódico, 0,2 g. de hidróxido sódico (para reaccionar con el bisulfuro sódico y el tiosulfuro sódico presentes como indicios en el sulfuro sódico), y 158,3 g. de NMP. La deshidratación de la mezcla, mediante el calentamiento hasta 205° C., produjo 14 ml. de destilado, conteniendo 14 g. de agua. A la mezcla residual se cargaron 59,98 g. (0,408 mol) de DCB, 17,85 g. (0,102 mol) de 2,5-dicloro-p-xileno, y 40 g. de NMP. La mezcla resultante se calentó

1:300



1.305 durante 3 horas a 265° C., y a una presión de 70 - 135 psig (5,8 - 10,2 atmósferas). El producto de reacción se lavó ocho veces con agua caliente, y se secó a 80° C. bajo nitrógeno, en un horno al vacío, para obtener una producción de 53,2 g. (93,7%) de copolímero de sulfuro de arileno, conteniendo

1.310



1.315 teniendo el copolímero una viscosidad inherente de 0,10, un  $T_g$  de 86° C. y sin  $T_m$ .

E J E M P L O XXXV

Esta prueba demuestra el uso de acetato de litio en la preparación de un copolímero de sulfuro de arileno, empleando DCB y 2,5-dicloro-p-xileno.

1.320

Se cargaron a un autoclave con agitador 65,2 g. (0,5 mol, ensayo al 60%) de sulfuro sódico, 0,2 g. de hidróxido sódico (para reaccionar con bisulfuro sódico y tiosulfato sódico, presentes como indicios en el sulfuro sódico), 51,0 g. (0,5 mol) de dihidrato de acetato de litio, y 158,3 g. de

1.325

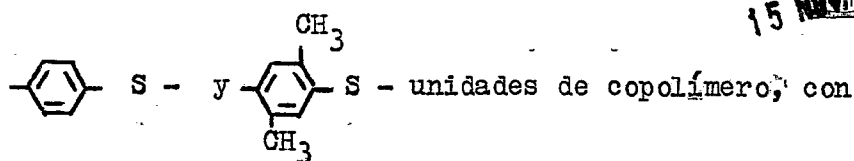
NMP. La deshidratación de la mezcla mediante el calentamiento hasta 205° C., produjo 35 ml. de destilado, conteniendo 32,0 g. de agua. A la mezcla residual se cargaron 59,98 g. (0,408 mol) de DCB, 17,85 g. (0,102 mol) de 2,5-dicloro-p-xileno, y 40 g. de NMP. La mezcla resultante se calentó durante 3 horas a

1.330

265° C., y a una presión entre 70 y 110 psig (5,8 - 8,5 atmósferas). El producto de reacción se lavó ocho veces con agua caliente, y se secó a 80° C. bajo nitrógeno, en un horno al vacío, para obtener una producción de 53,6 g. (94,4%) de copolímero de sulfuro de arileno, conteniendo



1.335



una viscosidad de 0,14; un  $T_g$  de 84° C. y sin  $T_m$ .

1.340

De esta forma, basándose en la viscosidad inherente, el copolímero anterior producido mediante el uso de acetato de litio fue de peso molecular superior que el obtenido en la prueba de control (Ejemplo XXXIV), sin emplear acetato.

E J E M P L O XXXVI

1.345

Esta prueba demuestra el uso de acetato de litio en la preparación de un copolímero de sulfuro de arileno, empleando DCB y 2,5-dicloro-p-xileno, en una proporción molecular superior (94:6) que la empleada en el Ejemplo XXXV.

1.350

Se cargaron a un autoclave con agitador 65,2 g. (0,5 mol; ensayo al 60%) de sulfuro sódico, 0,2 g. de hidróxido sódico (para reaccionar con bisulfuro sódico y tiosulfato sódico presentes como indicios en el sulfuro sódico), 51,0 g. (0,5 mol) de dihidrato de acetato de litio, y 158,3 g. de NMP. La deshidratación de la mezcla mediante el calentamiento hasta 205° C. produjo 37 ml. de destilado, conteniendo 34,4 g. de agua.

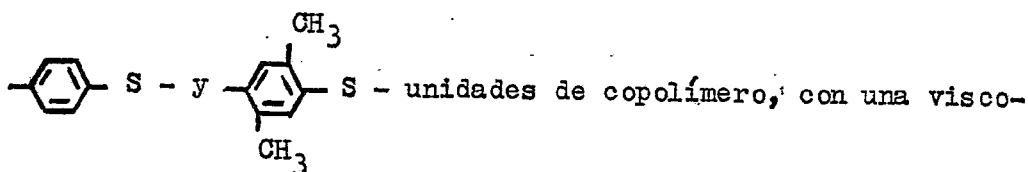
1.355

A la mezcla residual se cargaron 70,47 g. (0,4794 mol) de DCB, 5,36 g. (0,0306 mol) de 2,5-dicloro-p-xileno, y 40 g. de NMP. La mezcla resultante se calentó durante 3 horas a 365° C., y a una presión entre 70 y 115 psig (5,8 - 8,8 atmósferas). El producto de reacción se lavó ocho veces con agua

1.360

caliente, y se secó a 80° C. bajo nitrógeno, en un horno al vacío, para obtener una producción de 47,3 g. de copolímero de sulfuro de arileno, conteniendo

1.365





sidad inherente de 0,27, un flujo de fusión de 539, un  $T_g$  de  $90^{\circ} C.$  y un  $T_m$  de  $267^{\circ} C.$

1.370 De esta forma, basándose en la viscosidad inherente y en el flujo de fusión, el anterior copolímero tuvo un peso molecular convenientemente elevado, y que debe ser adecuado para el hilado por fusión en fibras sin necesidad de curado previo.

1.375 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención, deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

1.380 La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica:

N O T A :

1.385 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindicán a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

1.390 1). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, mediante la reacción conjunta, a una temperatura que oscila entre  $235^{\circ} C.$  y  $450^{\circ} C.$ , de un p-dihalobenceno en el que los átomos halógenos son cloro, bromo o yodo, con una fuente de azufre seleccionada entre el grupo : bisulfuros

76



1.400 y sulfuros metálicos alcalinos; tiosulfatos de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio y bario; tioureas; tioamidas; azufre elemental; disulfuro de carbono; oxisulfuro de carbono; tiocarbamatos; monodi- y tritiocarbamatos; mercaptanes, mercaptidos y sulfuros, con un sustituto de activación alfa o beta; y pentasulfuro de fósforo; realizándose la reacción en presencia de una amida orgánica; y, cuando la fuente de azufre es otra que un bisulfuro o sulfuro metálico alcalino, añadiendo una base a la mezcla de reacción; estando caracterizado el citado procedimiento porque se añaden a la citada mezcla de reacción desde 0,05 a 4 moles de un carboxilato metálico alcalino por mol de p-dihalo benceno.

1.410 2). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, conforme a la reivindicación 1), caracterizado porque la cantidad de carboxilato metálico alcalino está comprendida preferentemente entre 0,1 a 2 moles por mol de p-dihalobenceno.

1.415 3). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, conforme a las reivindicaciones 1) ó 2), caracterizado porque la citada fuente de azufre es uno o más de :  
a) por lo menos un tiosulfato, y la citada base se emplea en una cantidad que oscila entre 1,5 a 5 equivalentes gramo por molécula gramo del citado tiosulfato;

1.420 b) por lo menos una tiourea sustituida o no sustituida, y la citada base se emplea en una cantidad que oscila entre 1 a 6 equivalentes gramo por molécula gramo de tiourea;

1.425 c) por lo menos una tioamida o azufre elemental, y la citada base se emplea en una cantidad que oscila entre 1 a 6 equivalentes gramo por átomo gramo de azufre, en la citada tica-



mida o en el azufre elemental.

- 1.430 d) disulfuro de carbono y/o oxisulfuro de carbono, y la citada base se emplea en una cantidad que oscila de 1 á 6 equivalentes gramo por átomo gramo de azufre, en el citado disulfuro de carbono o en el citado oxisulfuro de carbono;
- e) por lo menos un tiocarbamato, y la citada base se emplea en una cantidad que oscila entre 1 á 6 equivalentes gramo por átomo gramo de azufre, en el citado tiocarbamato;
- 1.435 f) por lo menos un monotiocarbonato o ditiocarbonato, y la citada base se emplea en una cantidad que oscila de 1 á 6 equivalentes gramo por átomo gramo de azufre, en el citado monotiocarbonato, o en el citado ditiocarbonato;
- g) por lo menos un tritiocarbonato, y la citada base se emplea en una cantidad que oscila entre 2 á 8 equivalentes gramo por molécula gramo del citado tritiocarbonato;
- 1.440 h) por lo menos un sulfuro, mercaptide o mercaptano orgánico, teniendo un sustituto de activación alfa o beta, y la citada base se emplea en una cantidad que oscila de 1,1 á 5 equivalentes gramo por átomo gramo de azufre divalente en el compuesto de azufre orgánico con la condición de que, cuando la citada fuente de azufre es un mercaptido metálico, la necesidad de base se reduce en un equivalente gramo por átomo gramo de azufre divalente, en el citado mercaptido metálico;
- 1.445 i) pentasulfuro de fósforo, y la citada base se emplea en una cantidad que oscila entre 5 á 25 equivalentes gramo por molécula gramo de pentasulfuro de fósforo; y
- 1.450 j) por lo menos un bisulfuro metálico alcalino, y la citada base se emplea en una cantidad que oscila entre 0,3 á 4 equivalentes gramo por molécula gramo de bisulfuro metálico alcalino.
- 1.455

*76*



1.460 4). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, conforme a la reivindicación 3), caracterizado porque la cantidad de p-dihalobenceno usada oscila entre 0,8 á 2 moléculas gramo por átomo gramo de azufre divalente y/o elemental en la fuente de azufre.

1.465 5). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1) á 4), caracterizado porque el carboxilato metálico alcalino tiene la fórmula  $RCO_2M$ , en la que M es litio, sodio, potasio, rubidio o cesio, y R es un alkilo, un cicloalkilo, un alkilcicloalkilo, un cicloalkilalkilo, un aralkilo, un arilcicloalkilo, un alkilaralkilo o un radical de alkilcicloalkilalkilo, teniendo de 1 á 20 átomos de carbono.

1.470 6). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1) á 4), caracterizado porque el carboxilato metálico alcalino tiene la fórmula  $RCO_2M$ , en la que M es litio, sodio, potasio, rubidio o cesio, y R es un radical arilo o alkarilo, teniendo hasta 20 átomos de carbono.

1.475 7). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, conforme a la reivindicación 6), caracterizado porque el grupo carboxilo en el carboxilato está directamente unido a un núcleo aromático, y la temperatura de reacción es, por lo menos, de 255° C.

1.480 8). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, conforme a la reivindicación 7), caracterizado porque la temperatura está comprendida preferentemente entre 260° y 350° C.

1.485 9). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, conforme a la reivindicación 5), caracte-



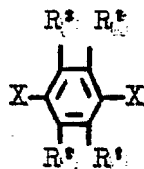
rizado porque R es un radical alquilo, que tiene de 1 á 6 átomos de carbono.

1.490 10). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, conforme a las reivindicaciones 7) u 8), caracterizado porque R es un radical de fenilo.

11). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, conforme a la reivindicación 9), caracterizado porque el carboxilato metálico alcalino es acetato sódico, acetato potásico, acetato de litio o propionato sódico.

1.495 12). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, conforme a la reivindicación 10), caracterizado porque el carboxilato metálico alcalino es benzoato de litio o benzoato sódico.

1.500 13). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el p-dihalobenceno se representa mediante la fórmula



1.505 en la que X es cloro, bromo o yodo, y cada R\* es hidrógeno o un alquilo, un cicloalquilo o un radical de arilo, o una combinación de los mismos, siendo el número total de átomos de carbono en cada molécula un número que oscila entre 6 y 24, con la condición de que, en por lo menos el 50 por ciento de las moléculas del p-dihalobenceno empleado, cada R\* sea hidrógeno.

1.510 14). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, conforme a la reivindicación 13), caracterizado porque se reacciona una mezcla de p-diclorobenceno y 1.515 2,5-dicloro-p-xileno.



1.520 15). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, conforme a la reivindicación 9), en el que el p-diclorobenceno se reacciona con sulfuro sódico, en presencia de N-metil-2-pirrolidina, caracterizado porque el carboxilato metálico alcalino es un carboxilato de litio.

1.525 16). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, conforme a cualquiera de las reivindicaciones 3) á 5), 9) y 11), caracterizado porque la fuente de azufre es sulfuro sódico, bissulfuro sódico, N-metil-2-pirrolidina, disulfuro de carbono o azufre elemental.

1.530 17). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, caracterizado porque el polímero de sulfuro de p-fenileno obtenido no curado presenta un flujo de fusión que oscila entre 50 y 700 con una viscosidad inherente de, por lo menos, 0,25; preferentemente 0,25 y 0,35 y más especialmente 0,25 y 0,34.

1.535 18). Procedimiento de obtención de polímeros de sulfuro de p-fenileno, caracterizado porque los hilados obtenidos según la reivindicación 17), tienen una tenacidad de, por lo menos, 1 gramo por denier.

19). "PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE POLÍMEROS DE SULFURO DE P-FENILENO".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria que consta de cincuenta y ocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 15 de Noviembre de 1.974.

P.A.

*Modesta P. de*  
F.P.