



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	448119	12 A1
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	21 de Mayo de 1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
581.331	27 Mayo 1.975	EE.UU. Norteamerica
642.098	19 Enero 1.976	EE.UU. Norteamerica

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE POLIMEROS DE SULFURO DE ARILENO DE ALTO PESO MOLECULAR".

71 SOLICITANTE (S)
PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)
James Thomas Edmonds, Jr.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
MODESTO POLO SANZ

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de polímeros de sulfuro de arileno de alto peso molecular.

La preparación de polímeros de sulfuro de arileno de peso molecular elevado que se evidencia por un índice de fluidez mas bajo y sin curar previamente los polímeros, en comparación con los polímeros de sulfuro de arileno conocidos en la técnica, es de particular interés, ya que los índices de fluidez más bajos, particularmente dentro de la gama comprendida entre 1 y 700 aproximadamente como se determinan por el método de ASTM D 1238-70, son especialmente útiles en la producción de fibras, objetos moldeados y filamentos debido a que se evita la fase de curado hasta ahora utilizada.

En la producción de un polímero de sulfuro de arileno empleando un p-dihalobenceno, un sulfuro de metal alcalino, un acetato de litio, una N-alquil-2-pirrolidona, y opcionalmente un compuesto polihaloaromático con más de dos sustituyentes halogenados por molécula, el acetato de litio se utiliza generalmente como dihidrato, y el sulfuro de metal alcalino se emplea por lo general como un hidrato y/o en mezcla con agua corriente. Por ejemplo, es conveniente la utilización de un sulfuro de metal alcalino en forma de una composición que comprende del 45 al 50% en peso aproximadamente de sulfuro sódico, expresado como Na_2S , preparándose esta composición a partir de hidróxido sódico acuoso y bisulfuro sódico acuoso, ambos disponibles comercialmente. Sin embargo, es preferible que el agua sea eliminada tanto del dihidrato de acetato de litio y del sulfuro de metal alcalino en forma hidratada y/o en mezcla con

- [agua corriente antes de poner en contacto el p-dihalobenceno y el compuesto polihaloaromático con más de dos sustituyentes halogenados por molécula, si se emplea, con otros ingredientes utilizados en la producción del polímero.

5 Aunque el agua puede eliminarse de una mezcla de dihidrato de acetato de litio y de sulfuro de metal alcalino en forma hidratada y/o en mezcla con agua corriente en una N-alquil-2-pirrolidona por destilación en una sola etapa de deshidratación, los perfeccionamientos de la presente invención
10 utilizan un procedimiento de deshidratación en dos etapas que proporciona las ventajas de producir polímeros con un índice de fluidez más bajo que cuando se producen polímeros empleando una sola etapa de deshidratación.

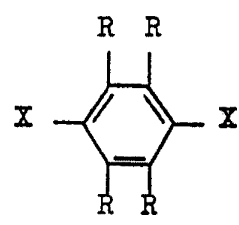
Por lo tanto, un objeto de esta invención es la
15 producción de polímeros de sulfuro de arileno de alto peso molecular e incrementado en comparación con los producidos por los métodos de la técnica anterior.

De acuerdo con esta invención, en la producción de un polímero de sulfuro de arileno se utiliza:

- 20 (1) un p-dihalobenceno y opcionalmente un compuesto polihaloaromático con más de dos sustituyentes halogenados por molécula,
(2) una composición que contiene por lo menos aproximadamente el 50% en peso de agua y un sulfuro de metal alcalino, encontrándose presente preferiblemente una base
25 seleccionada entre hidróxidos de metal alcalino y carbonatos de metal alcalino,
(3) acetato de litio como dihidrato o como una solución acuosa o suspensión, y
30 (4) una N-alquil-2-pirrolidona.

- [Se lleva a cabo primero una deshidratación por
destilación de agua sobre una mezcla de (3) y (4), después
de lo cual se añade (2) a la mezcla residual, y se realiza
otra deshidratación por destilación de agua sobre la mezcla
5 resultante, seguida de adición del p-dihalobenceno antes de
la etapa de polimerización. El compuesto polihaloaromático
con más de dos sustituyentes halogenados por molécula, si
se emplea, puede añadirse substancialmente al mismo tiempo
que el p-dihalobenceno o puede añadirse progresivamente o
10 todo a la vez durante la etapa de polimerización, una vez
que la polimerización del p-dihalobenceno ha comenzado. La
deshidratación en dos etapas, comparada con la deshidrata-
ción en una sola etapa de una mezcla de (2), (3) y (4), pro-
porciona menos espumado y desbordamiento en la columna de
15 destilación y se obtiene un polímero de sulfuro de arileno
de peso molecular más elevado, como se evidencia por el ín-
dice de fluidez más bajo y una viscosidad inherente más
elevada. Cuando (1) incluye tanto un p-dihalobenceno como
un compuesto polihaloaromático con más de dos sustituyentes
20 halogenados por molécula, el polímero producido es un polí-
mero de sulfuro de arileno ramificado. Cuando no se emplea
un compuesto polihaloaromático con más de dos sustituyentes
halogenados, el polímero producido es un polímero de sulfu-
ro de p-fenileno lineal, es decir, un polímero de sulfuro
25 de arileno lineal.

Los p-dihalobencenos que pueden ser utilizados en
el procedimiento de esta invención pueden representarse por
la formula



donde cada X representa cloro, bromo o yodo, y cada R representa hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo o arilo o una combinación de los mismos tales como alcarilo, aralquilo, encontrándose comprendido el número total de átomos de carbono en cada molécula entre la gama de 6 y 24 aproximadamente, con la condición de que por lo menos 50 moles por ciento del p-dihalobenceno utilizado cada R sea hidrógeno.

Ejemplos de algunos p-dihalobencenos que pueden ser utilizados en el procedimiento de esta invención son el p-diclorobenceno, p-dibromobenceno, p-diyodobenceno, 1-cloro-4-bromobenceno, 1-cloro-4-yodobenceno, 1-bromo-4-yodobenceno, 2,5-diclorotolueno, 2,5-dicloro-p-xileno, 1-etil-4-isopropil-2,5-dibromobenceno, 1,2,4,5-tetrametil-3,6-diclorobenceno, 1-butil-4-ciclohexil-2,5-dibromobenceno, 1-hexil-3-dodecil-2,5-diclorobenceno, 1-octadecil-2,5-diyodobenceno, 1-fenil-2-cloro-5-bromobenceno, 1-p-tolil-2,5-dibromobenceno, 1-bencil-2,5-diclorobenceno, 1-octil-4-(3-metilciclopentil)-2,5-diclorobenceno y mezclas de los mismos.

Los compuestos polihalocarómicos con más de dos sustituyentes por molécula que pueden ser opcionalmente utilizados en el procedimiento de esta invención pueden ser representados por la fórmula $R''X_n$, donde cada X está seleccionada entre el grupo formado por cloro, bromo y yodo, n es un número entero de 3 a 6, y R'' es un radical aromático polivalente de valencia n el cual puede tener hasta 4 sustituyentes metilo, encontrándose comprendido el número de átomos de carbono en R'' entre la gama de 6 a 16.

Ejemplos de algunos compuestos polihalocarómicos con más de dos sustituyentes halogenados por molécula que

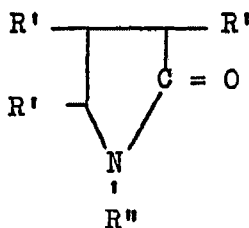
- pueden ser utilizados en el procedimiento de esta invención
son el 1,2,3-triclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, 1,3-di
cloro-5-bromobenceno, 1,2,4-triyodobenceno, 1,2-dibromo-4-
yodobenceno, 2,4,6-triclorotolueno, 1,2,3,5-tetrabromobence
5 no, hexaclorobenceno, 1,3,5-tricloro-2,4,6-trimetilbenceno,
2,2',4,4'-tetraclorobifenilo, 2,2',5,5'-tetrayodobifenilo,
2,2',6,6'-tetrabromo-3,3',5,5'-tetrametilbifenilo, 1,2,3,4-
tetracloronaftaleno, 1,2,4-tribromo-6-metilnaftaleno y mez-
clas de los mismos.

10 Los sulfuros de metal alcalino que pueden utili-
zarse en el procedimiento de esta invención son el sulfuro
de litio, el sulfuro de sodio, el sulfuro de potasio, el
sulfuro de rubidio, el sulfuro de cesio, y mezclas de los
mismos. El sulfuro de metal alcalino puede utilizarse en
15 forma hidratada y/o como una mezcla acuosa. Si se desea, la
composición que comprende el sulfuro de metal alcalino pue-
de producirse mezclando un bisulfuro de metal alcalino acuo-
so, por ejemplo, bisulfuro sódico acuoso, y un hidróxido de
metal alcalino acuoso, por ejemplo, hidróxido sódico acuoso.

20 Como se ha mencionado anteriormente, la composi-
ción que comprende el sulfuro de metal alcalino también
contiene preferiblemente una base seleccionada entre los
hidróxidos de metal alcalino y los carbonatos de metal al-
calino. Ejemplos de algunas bases que pueden utilizarse son
25 el hidróxido de litio, el hidróxido sódico, el hidróxido
potásico, el hidróxido de rubidio, el hidróxido de cesio,
el carbonato de litio, el carbonato de sodio, el carbonato
de potasio, el carbonato de rubidio, el carbonato de cesio,
y las mezclas de los mismos.

30 Las N-alquil-2-pirrolidonas que pueden utilizarse

en el procedimiento de esta invención pueden representarse por la fórmula



donde cada R' representa hidrógeno ó R'', y R'' representa un radical alquilo de 1 á 3 átomos de carbono aproximadamente, siendo el número total de átomos de carbono en cada molécula de la N-alquil-2-pirrolidona de entre 5 y 8.

Ejemplos de algunas N-alquil-2-pirrolidonas que pueden emplearse en el procedimiento de esta invención son la N-metil-2-pirrolidona, N-etil-2-pirrolidona, N-propil-2-pirrolidona, N-isopropil-2-pirrolidona, N-3,4,5-tetrametil-2-pirrolidona, N-3-dimetil-5-etil-2-pirrolidona, N-metil-3-propil-2-pirrolidona, N-metil-4-isopropil-2-pirrolidona y mezclas de las mismas.

Aunque la relación mol de p-dihalobenceno a sulfuro de metal alcalino puede variar en una considerable gama, por lo general se encontrará entre la gama de 0,9:1 y 2:1, preferentemente entre 0,95:1 y 1,2:1. La cantidad de compuestos polihalocaromático con más de dos sustituyentes halogenados por molécula, si se utiliza, puede variar considerablemente, dependiendo en parte sobre el contenido en halógeno de dicho compuesto polihalocaromático, pero por lo general será hasta de 0,6 partes en peso, preferentemente 0,1 partes en peso á 0,4 partes en peso, por 100 partes en peso de p-dihalobenceno. La relación mol de acetato de litio a sulfuro de metal alcalino puede variar en una amplia gama,

- [pero por lo general se encontrará comprendida entre la gama
de 0,7:1 y 4:1, usualmente entre 0,9:1 y 1,5:1. Cuando se
emplea una base seleccionada entre hidróxidos de metal al-
calino y carbonatos de metal alcalino, la relación molar de
5 dicha base a sulfuro de metal alcalino, excluyendo cualquier
base consumida en la conversión del bisulfuro de metal alca-
lino, si se utiliza, a sulfuro de metal alcalino, puede va-
riar grandemente, pero por lo general se encontrará en una
cantidad de hasta 0,8:1, siendo preferible una cantidad en-
10 tre la gama de 0,01:1 y 0,6:1. La cantidad de N-alquil-2-pi-
rrolidona presente durante las deshidrataciones puede va-
riar entre amplios límites, encontrándose comprendida por
lo general la gama entre 200 y 1000 gramos, preferentemente
entre 300 y 800 gramos, por gramo-mol del sulfuro de metal
15 alcalino utilizado en la reacción de polimerización. Si se
desea, se puede añadir después de las etapas de deshidrata-
ción, pero antes de la etapa de polimerización, una canti-
dad adicional de N-alquil-2-pirrolidona, por ejemplo, una
cantidad de hasta 1000 gramos por gramo-mol del sulfuro de
20 metal alcalino empleado.

Aunque la temperatura de reacción a la cual se
lleva a cabo la polimerización puede variar en una amplia
gama, por lo general se encuentra comprendida dentro de la
gama de 125° C. á 450° C., preferentemente entre 175° C y
25 350° C. El tiempo de reacción puede variar bastante, depen-
diendo en parte de la temperatura de reacción, pero por lo
general, el tiempo se encontrará dentro de la gama de 10
minutos a 72 horas, preferentemente de 1 á 8 horas. La pre-
sión será lo suficiente como para mantener el p-dihaloben-
30 ceno, el compuesto polihalocaromático con más de dos susti-

- [tuyentes halogenados por molécula, si se utiliza, y la amida orgánica sustancialmente en fase líquida.]

Los polímeros de sulfuro de arileno producidos por el procedimiento de esta invención pueden separarse de la mezcla de reacción por procedimientos convencionales, por ejemplo, por filtración del polímero, seguido de lavado con agua o por dilución de la mezcla de reacción con agua, seguido de filtración y lavado con agua del polímero. De forma alternativa, la N-alquil-2-pirrolidona puede recuperarse por destilación a partir de la mezcla de reacción antes del lavado con agua. Cuando se utiliza este último procedimiento, y se carga en el reactor de polimerización una cantidad mayor de un hidróxido de metal alcalino que la requerida para convertir bisulfuro de metal alcalino, si se utiliza, en sulfuro de metal alcalino, y se destila la N-alquil-2-pirrolidona a temperaturas elevadas, por ejemplo, por encima de los 200° C, es preferible añadir dióxido de carbono durante la reacción de polimerización o al terminar la reacción de polimerización, pero antes de la destilación de la N-alquil-2-pirrolidona, para inhibir la descomposición del polímero de sulfuro de arileno durante la destilación de la N-alquil-2-pirrolidona.

Los polímeros de sulfuro de arileno producidos por el procedimiento de esta invención pueden mezclarse con materiales de carga, pigmentos, expansores u otros polímeros. Estos polímeros pueden ser curados por degradación y/o extensión de cadena, por ejemplo, mediante calentamiento a temperaturas de hasta 480° C. aproximadamente en presencia de un gas que contiene oxígeno libre, para proporcionar productos de curado con una elevada estabilidad térmica y una

- buena resistencia química. Estos polímeros son útiles en la
producción de revestimientos, películas, objetos moldeados,
y fibras. Los polímeros de sulfuro de arileno que tienen un
índice de fluidez relativamente bajo, por ejemplo, dentro
5 de la gama de 50 á 700 aproximadamente (determinado por el
método de ASTM D 1238-70, modificado a una temperatura de
316° C. utilizando 5-kg. en peso, expresándose el valor co-
mo g/10 minutos) son particularmente útiles en la produc-
ción de fibras, objetos moldeados y películas, ya que se
10 evita la habitual etapa de curado.

E J E M P L O S

En los siguientes ejemplos, los valores del índice de fluidez se determinaron por el método de ASTM D 1238-70, modificado a una temperatura de 600°F. (316°C) empleando
15 5-kg en peso, expresándose el valor como g/10 minutos. Los valores para la viscosidad inherente se determinaron a 206°C. en 1-cloronaftaleno en una concentración de polímero de 0,4 g/100 ml. de solución.

EJEMPLO DE CONTROL I

20 En una operación de control, con deshidratación de los ingredientes cargados en una sola etapa, se ha producido en un procedimiento que no tiene nada que ver con el ámbito de esta invención un poli(sulfuro de p-fenileno), utilizando agua corriente y como agua de hidratación del
25 sulfuro sódico en una cantidad total de aproximadamente igual a la que se utilizaría en una operación comercial empleando sulfuro sódico acuoso producido a partir de un bisulfuro sódico acuoso comercialmente disponible y un hidróxido sódico acuoso. En un reactor de mezclado con una capacidad
30 de 2 galones (7,6 litros) se introdujeron 983,7 g.

- [(60% de ensayo, 7,56 moles) de sulfuro sódico, 46,8 g.]
(1,17 moles) de hidróxido sódico, 765 g (7,50 moles) de di-
hidrato de acetato de litio, 384,9 g. de agua desionizada,
y 3000 ml. (3078 g.) de N-metil-2-pirrolidona, que se some-
5 tieron después a lavado con nitrógeno. La mezcla se deshi-
drató mediante aplicación de calor, durante la etapa de des-
hidratación, a partir de dos calentadores eléctricos de
tensión regulada conectados a un suministro de 220 voltios.
Cuando la mezcla alcanza una temperatura de 265°F. (129°C),
10 comienza el reflujo y es necesario usar la refrigeración
por agua del reactor para reducir el espumado y desborda-
miento en la columna de destilación. El espumado y desborda-
miento más fuerte se terminan cuando la temperatura del
calderín ha alcanzado los 290°F. (143°C), en cuyo momento
15 se obtienen 200 ml. de destilado. Sin embargo, se continúa
la refrigeración por agua y sigue produciéndose cierto des-
bordamiento hasta que la temperatura del calderín alcanza
los 310°F (154°C), en cuyo momento se obtienen 450 ml. de
destilado. En este momento, se interrumpe la refrigeración
20 por agua y se continua la destilación hasta que la tempera-
tura del calderin alcanza los 405°F (207°C) y llega a los
183°C de temperatura de destilación. El total destilado,
que está compuesto principalmente de agua, tiene un volumen
de 1000 ml. A la mezcla residual se incorporaron 1137 g.
25 (7,73 moles) de p-diclorobenceno y 500 ml. (513 g) de N-me-
til-2-pirrolidona. La mezcla resultante se calentó durante
3 horas a 510°F (266°C) a una presión máxima de 170 psig
(12,6 atm). El producto de reacción fué enfriado, lavado
cuatro veces con agua, y secado en una estufa de vacío para
30 obtener 658,6 g. de poli(sulfuro de p-fenileno) con un índi

ce de fluidez de 384 y una viscosidad inherente de 0,25.

E J E M P L O II

En una operación llevada a cabo de acuerdo con el procedimiento de este invento, con deshidratación de los
5 ingredientes cargados en dos etapas independientes, se ha producido un poli(sulfuro de p-fenileno) con utilización de agua corriente y como agua de hidratación en cantidades iguales a las utilizadas en el Ejemplo I. Así, se introduje
10 ron en un reactor de mezclado con una capacidad de 2 galones (7,6 litros), tal y como se ha empleado en el Ejemplo I 765 g (7,50 moles) de dihidrato de acetato de litio y 3000 ml. (3078 g) de N-metil-2-pirrolidona, y el reactor se sometió a lavado con nitrógeno. La mezcla se deshidrató a continuación mediante aplicación de calor, durante esta etapa
15 de deshidratación a partir de los mismos dos calentadores dotados de los mismos amperios de corriente obtenidos por la utilización de los mismos reguladores de tensión ajustados a idénticos valores constantes y conectados a las mismas redes de alimentación tal y como han sido utilizados en
20 el Ejemplo I. Mediante este calentamiento, la destilación se llevó a cabo hasta que la temperatura del calderín alcanzó los 400°F (204°C), con el hecho de que no se produce espumación o desbordamiento alguno en la columna, proporcionando 290 ml. de destilado que comprende principalmente
25 agua. El reactor se sometió entonces a enfriamiento a 200°F (93°C), mientras se purgó con nitrógeno, después de lo cual se añadieron 983,7 g (60% de ensayo, 7,56 moles) de sulfuro sódico, 46,8 g. (1,17 moles) de hidróxido sódico, y 384,9 g de agua desionizada. El reactor se sometió entonces a lavado
30 do con nitrógeno, y se llevó a cabo una segunda etapa de

- [deshidratación. Esta segunda etapa fué efectuada mediante
aplicación de calor, durante la etapa de deshidratación, a
partir de los mismos dos calentadores dotados de los mismos
amperios de corriente obtenidos por la utilización de los
5 mismos reguladores de tensión ajustados a los mismos valo-
res y conectados a las mismas fuentes de tensión que se
utilizaron en el Ejemplo I. Cuando la temperatura del cal-
derín alcanzó los 270°F (132°C), se utilizó el enfriamien-
to por agua para controlar algún pequeño desbordamiento en
10 la columna de destilación. Sin embargo, el desbordamiento
se concluye cuando la temperatura del calderín alcanza los
300°F (149°C), en cuyo momento se deja de enfriar por agua.
En este momento, el destilado, que comprende principalmente
agua, tiene un volumen de 100 ml. El desbordamiento que se
15 produce durante esta segunda etapa de destilación es muy
pequeño comparado con el observado en la etapa de destila-
ción del Ejemplo I. La deshidratación se continuó, sin
ningún desbordamiento o enfriamiento por agua, hasta que la
temperatura del calderín alcanzó los 408°F (209°C) y la
20 temperatura de destilación llegó a los 183°C. El total des-
tilado, constituido principalmente por agua, tenía un volu-
men de 735 ml. A la mezcla residual se cargaron 1137 g.
(7,73 moles) de p-diclorobenceno y 500 ml (513 g) de N-me-
til-2-pirrolidona. La mezcla resultante se calentó durante
25 3 horas a 510°F (266°C) a una presión máxima de 170 psig
(12,6 atm.). El producto de reacción se enfrió, lavó cuatro
veces con agua, y se secó en una estufa de vacío para obte-
ner 668,5 g de poli(sulfuro de p-fenileno) con un índice de
fluidez de 185 y una viscosidad inherente de 0,31.

30 [Asi, en este Ejemplo la extensión de la espumación]

- y desbordamiento en la columna de destilación fué bastante inferior a la encontrada en el Ejemplo I. Además, el peso molecular del poli(p-sulfuro de fenileno) producido en este Ejemplo fué considerablemente más elevado, basado en el índice de fluidez y la viscosidad inherente, que la producida en el Ejemplo I.

EJEMPLO DE CONTROL III

En una operación de control, con deshidratación de los ingredientes cargados en una sola etapa, se ha producido un poli(sulfuro de fenileno) ramificado en un procedimiento fuera del alcance de esta invención, utilizando agua corriente y como agua de hidratación de sulfuro sódico en una cantidad total aproximadamente igual a la que se utilizaría en una operación comercial que emplease sulfuro de sodio acuoso producido a partir del bisulfuro de sodio acuoso comercialmente disponible e hidróxido sódico acuoso. De este modo, en un reactor de mezclado con una capacidad de 2 galones (7,6 litros), se introdujeron 983,7 g (60% de ensayo, 7,56 moles) de sulfuro sódico, 46,8 g (1,17 moles) de hidróxido sódico, 765 g (7,50 moles) de dihidrato de acetato de litio, 384,9 g. de agua desionizada, y 3000 ml. (3078 g) de N-metil-2-pirrolidona, que se sometieron después a un lavado con nitrógeno. A continuación la mezcla se deshidrató mediante aplicación de calor, durante la etapa de deshidratación, a partir de dos calentadores eléctricos de tensión regulada conectados a una fuente de 220 voltios. Cuando la mezcla alcanzó una temperatura de 273°F (134°C), comienza el reflujo y es necesario utilizar un enfriamiento por agua del reactor para reducir la espumación y desbordamiento en la columna de destilación. La fuerte espumación

- y desbordamiento se termina cuando la temperatura del cal-
derín alcanza los 285°F (141°C), en cuyo momento se obtie-
nen 275 ml. de destilado. En este momento, se interrumpe el
enfriamiento por agua, y se continua la destilación hasta
5 que la temperatura del calderín alcanza los 403°F (206°C) y
la temperatura de destilación llega a los 183°C. El total
destilado, constituido principalmente por agua, tenía un
volumen de 1250 ml. A la mezcla residual se añadieron 1137
g (7,73 moles) de p-diclorobenceno, 1,5 g de (0,0083 moles)
10 de 1,2,4-triclorobenceno, y 500 ml (513 g) de N-metil-2-pi-
rrolidona. La mezcla resultante se calentó durante 3 horas
a 510°F (266°C) a una presión máxima de 170 psig (12,6 atm)
El producto de reacción se enfrió, lavó cuatro veces con
agua, y se secó en una estufa de vacío para obtener 613,3 g
15 de un poli(sulfuro de fenileno) ramificado con un índice de
fluidez de 572 y una viscosidad inherente de 0,19.

E J E M P L O IV

En una operación llevada a cabo de acuerdo con el
procedimiento de esta invención, con deshidratación de los
20 ingredientes cargados en dos etapas separadas, se obtuvo un
poli(sulfuro de fenileno) ramificado con utilización de
agua corriente y como agua de hidratación en cantidades
iguales a las empleadas en el Ejemplo III. Así, se introdu-
jeron en un reactor de mezclado con una capacidad de 2 ga-
25 lones (7,6 litros) como el utilizado en el Ejemplo III,
765 g (7,50 moles) de dihidrato de acetato de litio y
3000 ml. (3078 g) de N-metil-2-pirrolidona, y el reactor se
lavó con nitrógeno. A continuación se deshidrató la mezcla
mediante aplicación de calor, durante toda esta etapa de
30 deshidratación a partir de los mismos dos calentadores con

- [los mismos amperios de corriente obtenidos por la utiliza-
ción de los mismos reguladores de tensión ajustados a los
mismos valores constantes y conectados a los mismos métodos
de alimentación que las utilizadas para el Ejemplo III. Me-
5 diante este calentamiento, la destilación se llevó a cabo
hasta que la temperatura del calderín alcanzó los 400°F
(204°C), con el hecho de que no se produjo espumación o des-
bordamiento alguno en la columna, proporcionando 310 ml. de
destilado compuesto principalmente por agua. El reactor se
10 enfrió entonces con agua a 200°F (93°C), mientras se pur-
gaba con nitrógeno, después de lo cual se añadieron 983,7 g
(60% de ensayo, 7,56 moles) de sulfuro sódico, 46,8 g (1,17
moles) de hidróxido sódico, y 384,9 g de agua desionizada.
El reactor se lavó a continuación con nitrógeno, y se llevó
15 a cabo una segunda etapa de deshidratación. Esta segunda
deshidratación se realizó mediante aplicación de calor, en
toda la etapa de deshidratación, a partir de los mismos dos
calentadores con los mismos amperios de corriente obtenidos
por la utilización de los mismos reguladores de tensión
20 ajustados a los mismos valores y conectados a los mismos
medios de alimentación que han sido utilizados para el
Ejemplo III. La deshidratación se llevó a cabo, sin ningún
desbordamiento o enfriamiento por agua, hasta que la tempe-
ratura del calderín alcanzó los 402°F (206°C) y la tempera-
25 tura de destilación llegó a los 183°C. El destilado total,
constituido principalmente por agua, tenía un volumen de
950 ml. A la mezcla residual se añadieron 1137 g (7,73 mo-
les) de p-diclorobenceno, 1,5 g (0,0083 moles) de 1,2,4-
triclorobenceno, y 500 ml (513 g) de N-metil-2-pirrolidona.
30 [La mezcla resultante se calentó durante 3 horas a 510°F]

- (266°C) a una presión máxima de 175 psig (12,9 atm.). El
producto de reacción se enfrió, lavó cuatro veces con agua,
y se secó en una estufa de vacío para obtener 688,6 g de un
poli(sulfuro de fenileno) ramificado con un índice de flui-
5 dez de 148 y una viscosidad inherente de 0,26.

Así, en este Ejemplo, la espumación y desborda-
miento no se produjo en la columna de destilación, mientras
que en el Ejemplo III si se produjo una espumación y desbor-
damiento en la columna de destilación. Además, el peso mo-
10 lecular del poli(sulfuro de fenileno ramificado producido
en este Ejemplo fué considerablemente más elevado, basado
en el índice de fluidez y la viscosidad inherente, que la
producida en el Ejemplo III.

Todo aquello que sea accesorio en la realización
15 del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificacio-
nes y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas uti-
lizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse co-
mo de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que me-
jor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las par-
20 ticularidades características.

La solicitante se reserva el derecho de obtención
de los oportunos Certificados de Adición complementarios
por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pu-
diera aconsejar la práctica.

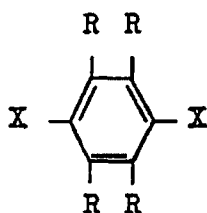
25

30

REIVINDICACIONES:

1). Un procedimiento de producción de polímeros de sulfuro de arileno de alto peso molecular, por reacción de un p-dihalobenceno representado por la fórmula

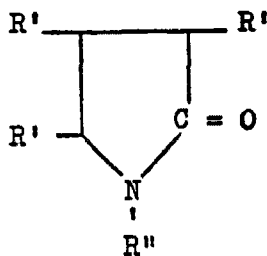
5



10

donde cada X es cloro, bromo o yodo, y cada R es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo o una combinación de los mismos, siendo el número total de átomos de carbono en cada molécula de 6 á 24, con la condición de que, en por lo menos 50 moles por ciento del p-dihalobenceno empleado, cada R debe representar hidrógeno; con un sulfuro de metal alcalino; en presencia de una N-alquil-2-pirrolidona representada por la fórmula

15



20

donde cada R' es hidrógeno ó R'', y R'' es un radical alquilo de 1 á 3 átomos de carbono, siendo el número total de átomos de carbono en cada molécula de la N-alquil-2-pirrolidona de 5 á 8 y acetato de litio, caracterizándose dicho procedimiento porque antes de la introducción del p-dihalobenceno en la zona de reacción, los demás materiales de partida son liberados del agua por las siguientes etapas:

25

30

(a) formación de una primera composición mediante la mezcla

- [íntima de N-alkil-2-pirrolidona, acetato de litio y]
agua corriente o hidrato;
- (b) deshidratación de dicha primera composición para forrar una primera composición deshidratada;
- 5 (c) mezclado de dicha primera composición deshidratada con una segunda composición que contiene por lo menos el 50% en peso de agua corriente o hidrato y un sulfuro de metal alcalino para formar una tercera composición; y
- (d) deshidratación de dicha tercera composición para formar
10 una tercera composición deshidratada a la cual se añade p-dihalobenceno.

2). Un procedimiento de producción de polímeros de sulfuro de arileno de alto peso molecular, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicha segunda composición también comprende una base seleccionada entre hidróxidos de metal alcalino y carbonatos de metal alcalino.

15

3). Un procedimiento de producción de polímeros de sulfuro de arileno de alto peso molecular, según las reivindicaciones 1) ó 2), caracterizado porque la deshidratación se realiza por evaporación del agua.

20

4). Un procedimiento de producción de polímeros de sulfuro de arileno de alto peso molecular, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el p-dihalobenceno es p-diclorobenceno.

25 5). Un procedimiento de producción de polímeros de sulfuro de arileno de alto peso molecular, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la N-alkil-2-pirrolidona es N-metil-2-pirrolidona.

30 [6). Un procedimiento de producción de polímeros]



448119

de sulfuro de arileno de alto peso molecular, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sulfuro de metal alcalino es sulfuro sódico.

7). Un procedimiento de producción de polímeros de sulfuro de arileno de alto peso molecular, según una cualquiera de las reivindicaciones 1) á 6), caracterizado porque el compuesto polihalocaromático de fórmula $R''X_n$, donde X tiene el significado dado en la reivindicación 1), n es un número entero de 3 á 6 y R'' es un radical polivalente aromático de valencia n que puede tener hasta 4 sustituyentes metilo y un total de 6 á 16 átomos de carbono, se encuentra también presente junto con el p-dihalobenceno en una cantidad de hasta 0,6 partes en peso por 100 partes en peso de dicho p-dihalobenceno.

8). Un procedimiento de producción de polímeros de sulfuro de arileno de alto peso molecular, según la reivindicación 7), caracterizado porque la cantidad de dicho compuesto polihalocaromático se encuentra comprendida dentro de la gama de 0,1 á 0,4 partes en peso por 100 partes en peso de dicho p-dihalobenceno.

9). Un procedimiento de producción de polímeros de sulfuro de arileno de alto peso molecular, según las reivindicaciones 7) ú 8), caracterizado porque el hidrocarburo polihalocaromático es un 1,2,4-triclorobenceno.

10). "UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE POLIMEROS DE SULFURO DE ARILENO DE ALTO PESO MOLECULAR".

==.==.==.==.==.==.==

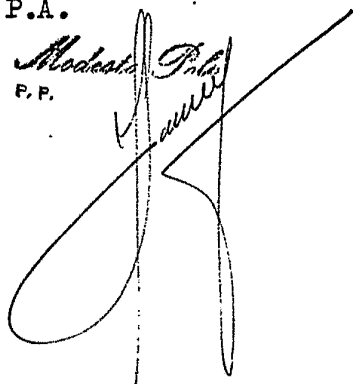
Todo ello según queda expuesto en la presente Me-

- [moria, que consta de veintiuna hojas foliadas y mecanogra-
fiadas por una sola cara.]

MADRID, 21 de Mayo de 1.976.

P.A.

Modesto P. P.
P. P.



5

10

15

20

25

30

L

L