

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 156224 B



(21) Patentansøgning nr.: 2310/76

(51) Int.Cl.⁴ C 08 G 75/16

(22) Indleveringsdag: 26 maj 1976

(41) Alm. tilgængelig: 28 nov 1976

(44) Fremlagt: 10 jul 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 27 maj 1975 US 581331 19 jan 1976 US 642098

(71) Ansøger: *PHILLIPS PETROLEUM COMPANY; Fourth Street and Keeler Avenue; Bartlesville; Oklahoma, US

(72) Opfinder: James Thomas *Edmonds Jr.; US

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af en arylensulfid polymer

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3354129, 3763124, 3786035

DK 156224 B

0

Denne opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af arylen-sulfidpolymere med forøget molekylvægt.

5 Fremstillingen af arylen-sulfidpolymere med højere molekylvægt end de kendte arylensulfidpolymere (hvilket fremgår af en lavere smelteflydning) uden der skal foretages særlig hårdning af de polymere, er af særlig interesse, da lavere smelteflydninger, især indenfor området 1 til ca. 700 g/10 min, således som bestemt
10 ifølge metoden ASTM D 1238-70, gør sådanne polymere særlig anvendelige ved fremstillingen af fibre, støbte genstande og filamenter, hvor man ellers har måttet foretage hårdningstrin såsom behandling med oxygen.

Fra US-patentskrift nr. 3.354.129 kendes således
15 en fremgangsmåde til fremstilling af polyphenylensulfid ud fra p-dichlorbenzen, eventuelt i nærværelse af en polyhalogenaromatisk forbindelse, og natriumsulfid i N-methylpyrrolidon. Herved dehydratiseres en blanding af natriumsulfid og N-methylpyrrolidon, før de halogenaromatiske forbindelser indføres. Ifølge et særligt aspekt
20 tilsættes monochlorbenzen for at fremkalde en nedgang i molekylvægten.

US-patentskrift nr. 3.763.124 angår ligeledes en fremgangsmåde til fremstilling af polyphenylensulfid,
25 ved hvilken en blanding af natriumsulfid og N-methylpyrrolidon dehydratiseres, før de halogenaromatiske forbindelser indføres. Ifølge et særligt aspekt gennemføres en forbehandling af natriumsulfidet med et alkalimetahydroxid for at fjerne urenheder, herunder hydrosulfid og thiosulfater.
30

Endvidere angår US-patentskrift nr. 3.786.035 en fremgangsmåde til fremstilling af polyphenylensulfid, idet en blanding af natriumsulfid og N-methylpyrrolidon dehydratiseres, før de halogenaromatiske forbindelser
35 indføres. Et særligt aspekt ifølge US-patentnr. 3.786.035 består i, at alkalimetalsulfidet fremstilles in situ ved

0

omsætning i fraværelse af luft eller oxygen af et alkalimetahydroxid med en svovlforbindelse valgt blandt hydrogensulfid og alkalimetahydrosulfid.

Endelig er brugen af lithiurnacetat kendt fra tysk patentskrift nr. 2.463.749, som bl.a. anfører, at tilsætningen af et carboxylat (såsom lithiurnacetat) vil føre til polymere med forøget logaritmisk viskositetstal og lavere smelteflydningsindeks.

Imidlertid ønskes tilvejebragt en yderligere forøgelse af molekylvægten (svarende til en yderligere sækning af smelteflydningsindekset), og dette har nu overraskende vist sig at kunne opnås ved, at dehydratiseringen gennemføres i to særskilte trin, nemlig således som nedenfor yderligere specificeret. Det har herved tillige vist sig, at der opnås en række fremgangsmådetekniske fordele i forhold til ovennævnte kendte teknik, hvor bl.a. skumning og oversvømmelse i destillationskolonnen har voldt alvorlige problemer. Dette fænomen undgås ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, som tilvejebringer polymere med væsentlig bedre smelteflydning, idet f.eks. det logaritmiske viskositetstal for de fremstillede produkter forøges fra 0,19 til 0,26 dl/g, hvilket repræsenterer en særdeles betydningsfuld molekylvægtforøgelse således som antydnet ved en ændring af smelteflydningen fra 572 til 148 g/10 min, jfr. nedenstående eksempel 3 og 4.

US-patentskrift nr. 3.354.129 angår således specielt sækning af molekylvægten ved tilsætning af monochlorbenzen, og såfremt man ønsker at benytte den herved fremstillede polymer til f.eks. fremstilling af filamenter eller folie, er det nødvendigt at underkaste de tildannede produkter en særskilt behandling til hærkning af disse, f.eks. ved opvarmning sammen med oxygen. Denne særskilte behandling kan undgås ved i stedet at benytte de ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse fremstillede arylensulfidpolymere med forøget molekylvægt.

0

Ifølge US-patentskrift nr. 3.763.164 fjernes urenheder indeholdt i alkalimetalsulfidet såsom alkalimetalthydrosulfid og alkalimetalthiosulfater for derved at sænke det fremstillede polyphenylensulfids smelteflydning. Imidlertid er det ikke nødvendigt at gøre brug fra denne effekt ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, hvilket bl.a. fremgår af, at der benyttes natriumsulfid af samme kvalitet i de følgende udførelseseksempler, der repræsenterer såvel fremgangsmåden ifølge opfindelsen (eksempel 2 og 4) som sammenligningsforsøg til demonstration af ovennævnte kendte teknik (eksempel 1 og 3, der udgør kontroleksempler).

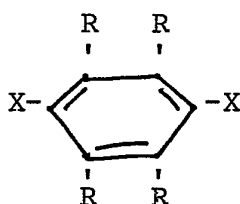
US-patentskrift nr. 3.786.035 demonstrerer samme effekt, dvs. en sænkning af smelteflydningen ved at sænke indholdet af thiosulfat i natriumsulfidet. Heller ikke dette særskilte trin er nødvendigt i forbindelse med fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse.

I forhold til den ovenfor gennemgåede kendte teknik, der udgør den foreliggende opfindelses tekniske udgangspunkt, tilvejebringes således en yderligere og betydningsfuld forøgelse i molekylvægt således som udtrykt ved sænkning af smelteflydning og logaritmisk viskositetstal, hvorved det særskilte hårdningstrin kan udelades. Hertil kommer fremgangsmådetekniske fordele i form af nedsat tendens til skumning og oversvømmning under produktudvindingen. At sådanne fordele har kunnet realiseres, må regnes for overraskende ud fra det, der fremgår af ovennævnte patentskrifter.

Ved fremstilling af arylensulfidpolymere ved anvendelse af p-dihalogenbenzen, et alkalimetalsulfid, lithiumacetat og N-alkyl-2-pyrrolidon og eventuelt en polyhalogenaromatisk forbindelse med mere end 2 halogensubstituent pr. molekyle anvendes lithiumacetat sædvanligvis i form af sit dihydrat, og alkalimetalsulfidet anvendes sædvanligvis som et hydrat og/eller i blanding med frit vand. Det er f.eks. hensigtsmæssigt at anvende

alkalimetalsulfidet i form af en blanding, der
 omfatter ca. 45 til ca. 50 vægtprocent natriumsulfid,
 udtrykt som Na_2S , idet blandingen er blevet fremstillet
 ud fra vandig natriumhydroxid og vandig natriumbisulfid,
 der begge er kommercielt tilgængelige. Imidlertid fjernes
 vand fra både lithiumacetatdihydratet og alkalimetalsulfidet
 i hydratiseret form og/eller i blanding med frit vand som
 ved krav 1 før kontakten med p-dihalogenbenzenen og den
 polyhalogenaromatiske forbindelse med mere end 2 halogen-
 substituenter pr. molekyle, hvis den anvendes, med de andre
 anvendte ingredienser ved fremstilling af denne polymer.
 Vand er hidtil blevet fjernet fra en blanding af lithium-
 acetatdihydrat og alkalimetalsulfidet i hydratiseret form
 og/eller i blanding med frit vand (som ved krav 1)
 i en N-alkyl-2-pyrrolidon ved dehydratisering ved de-
 stillation i ét trin; men ifølge den foreliggende op-
 findelse benyttes nu specielt en totrinsdehydratiserings-
 proces, hvorved der opnås den fordel, at der fås polymere
 med lavere smelteflydning, end når de fremstilles ved
 en dehydratisering i et trin.

Den foreliggende opfindelse angår derfor en frem-
 gangsmåde til fremstilling af en arylensulfidpolymer,
 ved hvilken man omsætter en p-dihalogenbenzen med formlen



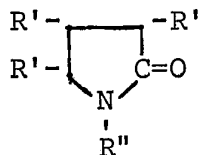
hvor X hver for sig betyder chlor, brom eller iod, og
 R hver især betyder hydrogen, alkyl, cycloalkyl eller aryl,
 idet det totale antal carbonatomer i molekylet er fra
 6 til 24, og R-grupperne er hydrogen i mindst 50 molprocent
 af den anvendte p-dihalogenbenzen, eventuelt sammen med
 op til 0,6 vægtprocent, beregnet på p-dihalogenbenzen, af

0

5

10

mindst én polyhalogenaromatisk forbindelse med mere end to halogensubstituent pr. molekyle og repræsenteret ved formlen $R''X_n$, hvor X er som ovenfor defineret, n er et tal fra 3 til 6, og R'' er en polyvalent aromatisk gruppe med valensen n, der kan indeholde op til 4 methylsubstituent, idet det totale antal carbonatomer i R'' er fra 6 til 16, med et alkalimetalsulfid samt eventuelt en base i nærværelse af en N-alkyl-2-pyrrolidon med formlen



15

20

hvor hver R' betyder hydrogen eller R'' , og R'' betyder en alkylgruppe med 1-3 carbonatomer, idet det totale antal carbonatomer i hvert molekyle af N-alkyl-2-pyrrolidonen er fra 5 til 8, samt lithiumacetat, og før tilsætning af p-dihalogenbenzen og eventuelt den polyhalogenaromatiske forbindelse til reaktionszonen befrier de andre udgangsmaterialer for vand.

25

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man før tilsætningen af p-dihalogenbenzen og den eventuelle polyhalogenaromatiske forbindelse befrier de nævnte andre udgangsmaterialer for vand i følgende trin:

30

(a) dannelse af en første blanding ved blanding af N-alkyl-2-pyrrolidonen, lithiumacetatet og frit vand eller hydratvand,

(b) dehydratisering af nævnte første blanding til dannelse af en første dehydratiseret blanding,

(c) blanding af nævnte første dehydratiserede blanding med en anden blanding, der indeholder mindst 50 vægtprocent frit vand eller hydratvand og alkalimetalsulfidet samt den eventuelle base til dannelse af en tredje blanding, og

35

0

(d) dehydratisering af nævnte tredje blanding til dannelselse af en tredje dehydratiseret blanding, til hvilken p-dihalogenbenzenen og eventuelt den polyhalogenaromatiske forbindelse sættes.

5

Ved fremstillingen af en arylensulfidpolymer ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendes (1) en p-dihalogenbenzen med den i krav 1 angivne formel og eventuelt en polyhalogenaromatisk forbindelse med mere end to halogensubstituent pr. molekyle med den i 10 krav 1 angivne formel, (2) en blanding bestående af mindst ca. 50 vægtprocent vand og et alkalimetalsulfid og eventuelt en base valgt blandt alkalimetahydroxider og alkalimetalkarbonater, (3) lithiumacetat som dihydrat eller som en vandig opløsning eller opslæmning og (4) en 15 N-alkyl-2-pyrrolidon med den i krav 1 angivne formel.

Ifølge den foreliggende opfindelse udføres først en dehydratisering ved afdestillering af vand fra en blanding af (3) og (4), hvorpå (2) sættes til den destillerede blanding af (3) og (4), og dette underkastes en anden 20 dehydratisering ved afdestillering af vand, hvorpå den destillerede tredje blanding tilsættes p-dihalogenbenzen før polymerisationstrinet og eventuelt polyhalogenaromatisk forbindelse med mere end 2 halogensubstituent pr. molekyle, ider, hvis den anvendes, tilsættes samtidig med 25 p-dihalogenbenzenen eller kan tilsættes trinvis eller på én gang i løbet af polymerisationen, efter at polymerisationen af p-dihalogenbenzenen er begyndt. Totrinsdehydratiseringen resulterer i sammenligning med en enkelt dehydratisering af en blanding af (2), 30 (3) og (4) i mindre opskumning og overfyldning af destillationskolonnen og resulterer i en arylensulfidpolymer med højere molekylvægt, hvilket fremgår af en lavere smelteflydning og et højere logaritmisk viskositets-tal. Når (1) omfatter både en p-dihalogenbenzen og en 35 polyhalogenaromatisk forbindelse med mere end 2 halogensubstituent pr. molekyle, er den fremstillede polymer

0

en forgrenet arylensulfidpolymer. Når der ikke anvendes en polyhalogenaromatisk forbindelse med mere end 2 halogensubstituenten, er den fremstillede polymer en lineær p-phenylensulfidpolymer, dvs. en

5

Eksempler på nogle p-dihalogenbenzener, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, omfatter p-dichlorbenzen, p-dibrombenzen, p-diiodbenzen, 1-chlor-4-brombenzen, 1-chlor-4-iodbenzen, 1-brom-4-iodbenzen, 10 2,5-dichlortoluen, 2,5-dichlor-p-xylen, 1-ethyl-4-isopropyl-2,5-dibrombenzen, 1,2,4,5-tetramethyl-3,6-dichlorbenzen, 1-butyl-4-cyclohexyl-2,5-dibrombenzen, 1-hexyl-3-dodecyl-2,5-dichlorbenzen, 1-octadecyl-2,5-diiodbenzen, 1-phenyl-2-chlor-5-brombenzen, 1-p-tolyl-15 -2,5-dibrombenzen, 1-benzyl-2,5-dichlorbenzen, 1-octyl-4-(3-methylcyclopentyl)-2,5-dichlorbenzen og blandinger deraf.

20

Eksempler på nogle polyhalogenaromatiske forbindelser med mere end 2 halogensubstituenten pr. molekyle, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, omfatter 1,2,3-trichlorbenzen, 1,2,4-trichlorbenzen, 1,3-dichlor-5-brombenzen, 1,2,4-triiodbenzen, 1,2-dibrom-4-iodbenzen, 2,4,6-trichlortoluen, 1,2,3,5-tetrabrombenzen, hexa- chlorbenzen, 1,3,5-trichlor-2,4,6-trimethylbenzen, 25 2,2',4,4'-tetrachlorbiphenyl, 2,2',5,5'-tetraiodbiphenyl, 2,2',6,6'-tetrabrom-3,3',5,5'-tetrachlornaphthalen, 1,2,4-tribrom-5-methylnaphthalen og blandinger deraf.

25

30

Alkalimetalsulfider, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, omfatter lithiumsulfid, natriumsulfid, kaliumsulfid, rubidiumsulfid, caesiumsulfid, og blandinger deraf. Alkalimetalsulfidet kan anvendes i hydratiseret form og/eller som en vandig blanding. Om ønsket kan blandingen omfattende alkalimetalsulfidet fremstilles ved blanding af et vandigt alkalimetabisulfid, 35 f.eks. vandig natriumbisulfid, og et vandigt alkalimetahydroxid, f.eks. vandig natriumhydroxid.

35

0

Som nævnt tidligere kan blandingen, der omfatter alkalimetalsulfidet, fortrinsvis også indeholde en base valgt blandt alkalimetallhydroxider og alkalimetallcarbonater. Eksempler på nogle baser, der kan anvendes, omfatter lithiumhydroxid, natriumhydroxid, kaliumhydroxid, rubidiumhydroxid, caesiumhydroxid, lithiumcarbonat, natriumcarbonat, kaliumcarbonat, rubidiumcarbonat, caesiumcarbonat og blandinger deraf.

5

Eksempler på nogle N-alkyl-2-pyrrolidoner, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, omfatter N-methyl-2-pyrrolidon, N-ethyl-2-pyrrolidon, N-propyl-2-pyrrolidon, N-isopropyl-2-pyrrolidon, N-3,4,5-tetramethyl-2-pyrrolidon, N,3-dimethyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-methyl-3-propyl-2-pyrrolidon, N-methyl-4-isopropyl-2-pyrrolidon og blandinger deraf.

15

Skønt molforholdet mellem p-dihalogenbenzenen og alkalimetalsulfidet kan varieres over et betydeligt område, ligger det almindeligvis mellem 0,9:1 og 2:1, fortrinsvis 0,95:1 til 1,2:1. Mængden af polyhalogenaromatisk forbindelse med mere end 2 halogensubstituent pr. molekyle kan, hvis den anvendes, varieres betydeligt afhængig dels af halogenindholdet i den polyhalogenaromatiske forbindelse, men vil være op til 0,6 vægtdele, fortrinsvis 0,1 vægtdele til 0,4 vægtdele, pr. 100 vægtdele p-dihalogenbenzen. Molforholdet mellem lithiumacetat og alkalimetalsulfid kan varieres inden for et betydeligt område, men vil sædvanligvis ligge inden for området 0,7:1 til 4:1, især 0,9 til 1,5:1. Når der anvendes en base valgt blandt alkalimetallhydroxider og alkalimetallcarbonater, kan molforholdet mellem alkalimetalsulfidet, undtagen al den base, der forbruges ved omdannelsen af alkalimetalsulfid, hvis det anvendes, i forhold til alkalimetalsulfid varierer betydeligt, men vil sædvanligvis være op 0,8:1, fortrinsvis inden for området 0,01:1. Mængden af N-alkyl-2-pyrrolidon under dehydratiseringen kan variere betyde-

35

0

ligt, men vil sædvanligvis ligge inden for området 200 g til ca. 1000 g, fortrinsvis 300 g til 800 g, pr. g mol af anvendt alkalimetalsulfid ved polymerisationsreaktionen. Om ønsket kan der tilsættes en

5

yderligere mængde N-alkyl-2-pyrrolidon, dvs. en mængde op til 1000 g pr. grammol af anvendt alkalimetalsulfid, efter dehydratiseringstrinet, men før polymerisations-

trinet. Skønt reaktionstemperaturen under polymerisationen kan variere betydelig, vil den sædvanligvis ligge inden for området fra 125°C til 450°C, fortrinsvis fra 175 til 350°C. Reaktionstiden kan variere betydeligt, delvis i afhængighed af reaktionstemperaturen, men vil sædvanligvis andrage fra 10 minutter til 72 timer, fortrinsvis fra

10

15

1 time til 8 timer. Trykket skal være tilstrækkeligt til at bevare p-dihalogenbenzenen, den polyhalogenaromatiske forbindelse med mere end 2 halogensubstituenten pr. molekyle, hvis den anvendes, og N-alkyl-2-pyrrolidonen hovedsagelig i flydende fase.

20

Arylsulfidpolymererne, der fremstilles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan fraskilles fra reaktionsblandingen på sædvanlig måde, f.eks. ved frafiltrering af polymeren efterfulgt af vask med vand eller fortynding af reaktionsblandingen med vand efterfulgt af vask med vand eller fortynding af reaktionsblandingen med vand efterfulgt af filtrering og vask med vand af den polymere. Alternativt kan N-alkyl-2-pyrrolidonen genvindes ved afdestillering fra reaktionsblandingen før vasken med vand. Når sidstnævnte fremgangsmåde anvendes, og der til polymerisationsreaktoren sættes en mængde alkalimetahydroxid, der er større end nødvendig til omdannelse af alkalimetalsulfidet, hvis det anvendes, til alkalimetalsulfid, og N-alkyl-2-pyrrolidonen afdestilleres ved forøget temperatur, f.eks. over 200°C, foretrækkes det, at carbondioxid ledes til polymerisationsreaktionsblandingen eller tilføres efter afslutning

25

30

35

0

af polymerisationsreaktionen, men før afdestilleringen af N-alkyl-2-pyrrolidonen, for at modvirke en nedbrydning af arylensulfidpolymeren under afdestilleringen af N-alkyl-2-pyrrolidonen.

5

Arylensulfidpolymererne, der fremstilles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan blandes med fyldstoffer, pigmenter, strækkemidler eller andre polymere. De kan ligesom de fra ovennævnte patentskrifter kendte hærdes med tværbinding og/eller kædeforlængelse f.eks. ved opvarmning tiltemperaturer på ca. 480°C i nærværelse af en gas, som indeholder frit oxygen, til fremstilling af hærdede produkter med høj termisk stabilitet og god kemisk modstandsdygtighed, men ofte kan denne efterbehandling udelades. De kan anvendes ved fremstillingen af overtræk, film, støbte artikler og fibre, Sådanne arylensulfidpolymere med en forholdsvis lav smelteflydning, f.eks. inden for området fra ca. 50 til ca. 700 (bestemt ifølge metoden ASTM D 1238-70, modificeret til en temperatur på 316°C under anvendelse af en vægt på 5 kg, idet værdien udtrykkes i g/10 min.) er særlig anvendelige ved fremstillingen af fibre, støbte artikler og film, da det sædvanlige hærningstrin kan undgås.

15

20

I de følgende eksempler bestemmes smelteflydningsværdier ifølge metoden ASTM D 1238-70, modificeret til en temperatur på 316°C under anvendelse af en vægt på 5 kg, idet værdien udtrykkes i g/10 min. Værdier for det logaritmiske viskositetstal er blevet bestemt ved 206°C i 1-chlornaphthalen ved en polymerkoncentration på 0,4 g/dl opløsning.

30

Eksempel 1 (kontroleksempel)

35

I et kontrolforsøg med dehydratisering af ingredienserne i ét enkelt trin, fremstilles poly-(p-phenylsulfid) ved en fremgangsmåde, der repræsenterer den kendte teknik, under anvendelse af vand i fri form og som hydra-

0 tiseringsvand fra natriumsulfid i en total mængde, der omtrent er lig med den mængde, der vil anvendes ved en kommerciel metode, ved hvilken der anvendes vandig natriumsulfid fremstillet ud fra kommercielt

5 tilgængeligt vandig natriumbisulfid og vandig natriumhydroxid. 983,7 g (60% prøve, 7,56 mol) natriumsulfid, 46,8 g (1,7 mol) natriumhydroxid, 765 g (7,50 mol) lithiumacetatdihydrat, 384,9 g afioniseret vand og 3000 ml (3078 g) N-methyl-2-pyrrolidon anbringes i en

10 omrørt 7,6-liters reaktionsbeholder, der derpå skylles med nitrogen. Blandingen dehydratiseres derpå ved tilføring af varme under dehydratiseringstrinet fra to spændingsregulerede elektriske opvarmninger forbundet til en 220-volt kilde. Når blandingen har nået en

15 temperatur på 129°C, begynder tilbagesvalingen, og det er nødvendigt at anvende vandafkøling af reaktoren til formindskelse af opskumning af overfyldning af destillationskolonnen. Den kraftigste opskumning og overfyldning er overstået, når beholdertemperaturen har

20 nået 143°C, på hvilket tidspunkt der er opnået et destillat på 200 ml. Imidlertid fortsættes vandafkølingen, og der sker overfyldning eller oversvømmelse, indtil beholdertemperaturen er nået op på 154°C, til hvilket tidspunkt, der er opnået et destillat på 450 ml. På dette

25 tidspunkt standses vandafkølingen, og destillationen fortsættes, indtil beholdertemperaturen har nået 207°C, og destillationstemperaturen har nået 183°C. Det totale destillat, omfattende primært vand, har et rumfang på 1000 ml. Til den resterende blanding sættes 1137 g

30 (7,83 mol) p-dichlorbenzen og 500 ml (513 g) N-methyl-2-pyrrolidon. Den resulterende blanding opvarmes i 3 timer ved 266°C og et maksimalt tryk på 12,6 atmosfærer. Reaktionsproduktet afkøles, vaskes 4 gange med vand og tørres i en vakuumovn til opnåelse af 658,6 g poly-

35 -(p-phenylsulfid) med en smelteflydning på 384 g/10 min. og et logaritmisk viskositetstal på 0,25 dl/g.

0

Eksempel 2

Ved et forsøg udføres fremgangsmåden ifølge opfindelsen med dehydratisering af ingredienserne i to adskilte trin, idet poly-(p-phenylensulfid) fremstilles under anvendelse af vand i fri form og som hydratiseringsvand i en mængde lig med den anvendte mængde i eksempel 1. 765 g (750 mol) lithiumacetatdihydrat og 3000 ml (3078 g) N-methyl-2-pyrrolidon anbringes i en 7,6 liters reaktionsbeholder med omrører som anvendt i eksempel 1, og reaktoren skylles med nitrogen. Blandingen dehydratiseres derpå ved tilføring af varme under dehydratiseringstrinet fra de samme to varmere, der forsynes med den samme strøm i ampere opnået ved anvendelse af de samme sæt spændingsregulatorer ved den samme konstante værdi og forbundet til den samme spændingskilde som anvendt i eksempel 1. Ved denne opvarmning foretages destillationen, indtil beholdertemperaturen har nået 204°C, uden at der sker nogen opskumning eller overfyldning af kolonnen, og der dannes 290 ml destillat omfattende hovedsagelig vand. Reaktoren afkøles derpå til 93°C under skylning med nitrogen, hvorpå der tilsættes 983,7 g (60% prøve, 7,56 mol) natriumsulfid, 46,8 g (1,17 mol) natriumhydroxid og 384,9 g afioniseret vand. Reaktoren skylles derfor med nitrogen, og et andet hydratiseringstrin udføres. Dette andet hydratiseringstrin foregår ved tilledning af varme under dehydratiseringstrinet fra de samme to varmere under samme betingelser som i eksempel 1. Når beholdertemperaturen har nået 132°C, anvendes vandafkøling til styring af en lille overfyldning i destillationskolonnen. Overfyldningen er imidlertid afsluttet, når beholdertemperaturen har nået 149°C, på hvilket tidspunkt vandafkølingen afbrydes. På dette tidspunkt har destillatet et rumfang på 100 ml og består primært af vand. Overfyldningen under dette andet destillationstrin er ubetydelig i sammenligning med, hvad der observeres ved destillationen i eksempel 1. Dehydratiseringen fortsættes uden overfyldning eller

0

vandafkøling, indtil beholdertemperaturen har nået 209°C , og destillationstemperaturen har nået 183°C . Det totale destillat, der primært består af vand, har et rumfang på 735 ml. Den resterende blanding tilsættes
5 1137 g (7,73 mol) p-dichlorbenzen og 500 ml (513 g) N-methyl-2-pyrrolidon. Den resulterende blanding opvarmes i 3 timer ved 266°C ved et maksimalt tryk på 12,6 atmosfærer. Reaktionsproduktet afkøles, vaskes 4 gange med vand og tørres i en vakuumovn til dannelse af 668,5 g
10 poly-(p-phenylensulfid) med en smelteflydning på 185 g/-10 min og et logaritmisk viskositetstal på 0,31 dl/g.

I dette eksempel er graden af opskumningen og overfyldningen i destillationskolonnen meget mindre end i eksempel 1. Yderligere er molekylvægten af den
15 fremstillede poly-(p-phenylensulfid) i dette eksempel betydeligt højere, baseret på måling af smelteflydning og det logaritmiske viskositetstal, end hvad der er opnået i eksempel 1.

20 Eksempel 3 (kontroleksempel)

Ved et kontrolforsøg med dehydratisering af ingredienserne i ét enkelt trin er forgrenet poly-(phenylensulfid) fremstillet ved en fremgangsmåde, der repræsenterer den kendte teknik, under anvendelse af i
25 fri form og som hydratiseringsvand i natriumsulfid i en total mængde, der omtrent er lig med den mængde, der anvendes ved en kommerciel metode med vandig natriumsulfid fremstillet ud fra kommercielt tilgængeligt vandigt natriumbisulfid og vandigt natriumhydroxid.
30 983,7 g (60% prøve, 7,66 mol) natriumsulfid, 46,8 g (1,17 mol) natriumhydroxid, 715 g (7,50 mol) lithiumacetatdihydrat, 384,9 g afioniseret vand og 3000 ml (3078 g) N-methyl-2-pyrrolidon anbringes i en omrørt 7,6-liter reaktionsbeholder, der derpå skylles med
35 nitrogen. Blandingen hydratiseres så ved tilledning af varme under dehydratiseringstrinet fra to spændings-

0 regulerende elektriske opvarmere forbundet til en
220-volt kilde. Når blandingen har nået en temperatur
på 134°C, begynder tilbagesvalingen, og det er nødvendigt
at anvende vandafkøling af reaktoren til formindskelse
5 af opskumning og overfyldning af destillationskolonnen.
Den kraftige opskumning og overfyldning er overstået,
når beholdertemperaturen har nået 141°C, på hvilket
tidspunkt der er opnået 275 ml destillat. På dette
tidspunkt afbrydes vandafkølingen, og destillationen
10 fortsættes, indtil beholdertemperaturen har nået 206°C,
og destillationstemperaturen har nået 183°C. Det totale
destillat, der primært består af vand, har et rumfang på
1250 ml. Den resterende blanding tilsættes 1137 g
(7,73 mol) p-dichlorbenzen, 1,5 g (0,0083 mol) 1,2,4-tri-
15 chlorbenzen og 500 ml (513 g) N-methyl-2-pyrrolidon.
Den dannede blanding opvarmes i 3 timer ved 266°C ved
et maksimalt tryk på 12,6 atmosfærer. Reaktionsproduktet
afkøles, vaskes fire gange med vand og tørres i en
vakuumovn til dannelse af 613,3 g af en forgrenet poly-
20 -(phenylensulfid) med en smelteflydning på 572 g/10 min
og et logaritmisk viskositetstal på 0,19 dl/g.

Eksempel 4

I et forsøg, der belyser fremgangsmåden ifølge
25 opfindelsen, foretages dehydratisering af ingredienserne
i to særskilte trin, hvor en forgrenet poly-(phenylensulfid)
fremstilles under anvendelse af vand i fri form og som
hydratiseringsvand i en mængde lig med den anvendte
mængde i eksempel 3. 765 g (7,50 mol) lithiumacetat-
30 dihydrat og 3000 ml (3078 g) N-methyl-2-pyrrolidon
anbringes i en 7,6-liter reaktionsbeholder som anvendt
i eksempel 3, og reaktoren skylles med nitrogen. Blandingen
dehydratiseret så under tilledning af varme under de-
hydratiseringstrinet fra de samme to varmere under de
35 samme betingelser som i eksempel 3. Ved denne opvarmning
foretages destillation indtil beholdertemperaturen har

0

har nået 204°C , uden at der forekommer nogen opskumning og overfyldning af kolonnen, og der opnåes 310 ml destillat, der hovedsageligt består af vand. Reaktoren afkøles derpå til 93°C under skylning med nitrogen, 5 hvorpå 983,7 g (60% prøve, 7,56 mol) natriumsulfid, 46,8 g (1,17 mol) natriumhydroxid og 384,9 g afioniseret vand tilsættes. Reaktoren skylles derpå med nitrogen, og et andet dehydratiseringstrin udføres. Denne anden dehydratisering udføres med tilledning af varme under 10 dehydratiseringstrinet fra de samme to varmere under de samme betingelser som i eksempel 3. Dehydratiseringen udføres, uden der sker nogen overfyldning eller vandafkøling, indtil beholdertemperaturen har nået 206°C , og destillationstemperaturen har nået 183°C . Det 15 totale destillat, der primært består af vand, har et rumfang på 950 ml. Den resterende blanding tilsættes 1137 g (7,73 mol) p-dichlorbenzen, 1,5 g (0,0083 mol) 1,2,4-trichlorbenzen og 500 ml (513 g) N-methyl-2-pyrrolidon. Den resulterende blanding opvarmes i tre timer til 266°C 20 ved et maksimalt tryk på 12,9 atmosfærer. Reaktionsproduktet afkøles, vaskes 4 gange med vand og tørres i en vakuum-ovn til dannelse af 688,6 g forgrenet poly-(phenylsulfid) med en smelteflydning på 148 g/10 min og et logaritmisk viskositetstal på 0,26 dl/g.

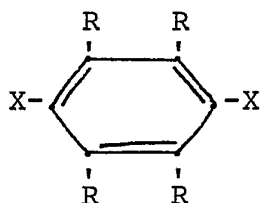
25

I dette eksempel sker der således ingen opskumning og overfyldning af destillationskolonnen, hvorimod en kraftig opskumning og overflydning fremkommer i destillationskolonnen i eksempel 3. Yderligere er molekylvægten af den forgrenede poly-(phenylsulfid) fremstillet i 30 dette eksempel betydelig højere, baseret på smelteflydning og logaritmisk viskositetstal, end hvad der er opnået i eksempel 3.

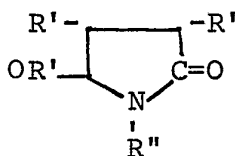
35

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en arylen-sulfidpolymer, ved hvilken man omsætter en p-dihalogenbenzen med formlen



hvor X hver for sig betyder chlor, brom eller iod, og R hver især betyder hydrogen, alkyl, cycloalkyl eller aryl, idet det totale antal carbonatomer i molekylet er fra 6 til 24, og R-grupperne er hydrogen i mindst 50 molprocent af den anvendte p-dihalogenbenzen, eventuelt sammen med op til 0,6 vægtprocent beregnet på p-dihalogenbenzen, af mindst én polyhalogenaromatisk forbindelse med mere end to halogensubstituent pr. molekyle og repræsenteret ved formlen $R''X_n$, hvor X er som ovenfor defineret, n er et tal fra 3 til 6, og R'' er en polyvalent aromatisk gruppe med valensen n, der kan indeholde op til 4 methylsubstituent, idet det totale antal carbonatomer i R'' er fra 6 til 16, med et alkalimetalsulfid samt eventuelt en base i nærværelse af en N-alkyl-2-pyrrolidon med formlen



hvor hver R' betyder hydrogen eller R'' , og R'' betyder alkylgruppe med 1-3 carbonatomer, idet det totale antal carbonatomer i hvert molekyle af N-alkyl-2-pyrrolidonen er fra 5 til 8, samt lithiumacetat, og før tilsætning af p-dihalogenbenzen og eventuelt den polyhalogenaromatiske forbindelse til reaktionszonen befrier de andre udgangs-