

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 567 529

②1 N° d'enregistrement national :

85 10472

⑤1 Int Cl^{*} : C 08 G 75/02; B 01 J 19/02; G 11 B 5/62 //
H 01 F 10/28.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 9 juillet 1985.

③0 Priorité : JP, 11 juillet 1984, n° 143 828/1984.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 3 du 17 janvier 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI
KAISHA. — JP.

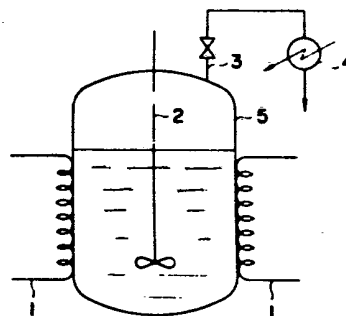
⑦2 Inventeur(s) : Takao Iwasaki et Katsumi Horikosi.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin,
Schrumpf, Warcoin, Ahner.

⑤4 Appareillage de production de sulfures de polyarylène.

⑤7 L'invention concerne un appareillage pour produire un sulfure de polyarylène, comportant un récipient de déshydrateur 5, associé à un agitateur 2 et à un dispositif de chauffage électrique 1, et/ou un récipient de réacteur, dont au moins des parties entrant en contact avec du liquide sont formées de titane, ce qui permet d'obtenir un sulfure de polyarylène propre ne contenant aucune matière étrangère, en faisant réagir un sulfure de métal alcalin hydraté avec un composé dihaloaromatique dans un solvant organique polaire aprotique.



La présente invention concerne un appareillage pour produire un sulfure de polyaryllène (parfois appelé dans la suite PAS) par une réaction de déhalogénéation/sulfuration d'un sulfure de métal alcalin hydraté avec un composé dihaloaromatique dans un solvant organique polaire aprotique. En particulier, l'invention concerne un appareillage pour produire un sulfure de polyaryllène propre ne contenant pas de matière étrangère insoluble comme un sulfure métallique. La présente invention se rapporte également à un procédé de production d'un tel sulfure de polyaryllène propre.

Ces dernières années, une grande densité d'informations a été demandée pour des matières d'enregistrement telles que des bandes magnétiques et des disques souples. Pour satisfaire à de tels impératifs, des conditions plus sévères de qualité pour des films de base de telles matières d'enregistrement ont été exigées en ce qui concerne la stabilité thermique, l'uniformité de surface et d'autres propriétés.

En ce qui concerne la stabilité thermique, des films formés à partir de résines PAS classiques peuvent satisfaire aux conditions mentionnées ci-dessus. Cependant, on ne peut pas dire que les produits PAS classiques sont satisfaisants en ce qui concerne l'uniformité de surface. Le PAS classique contient beaucoup de matières étrangères ou d'impuretés telles que des sels métalliques, qui produisent sur les films des surfaces inégales et qui se traduisent par une altération de l'uniformité de surface.

Le PAS classique a été produit dans un réacteur en acier inoxydable en faisant réagir un sulfure de métal alcalin hydraté avec un composé dihaloaromatique dans un solvant organique polaire aprotique. Dans un tel procédé, un halogénure de métal alcalin produit en même temps que le polymère résultant est soluble dans un solvant tel que

l'eau. Il est par conséquent possible de récupérer le PAS par un traitement faisant intervenir un solvant (par exemple de l'eau), comme une séparation de phases, une extraction et un lavage. Cependant, pendant la production de PAS en acier inoxydable classique, il se produit une réaction du sulfure avec les matériaux de réaction et il en résulte la formation d'un sulfure métallique (par exemple du sulfure de fer et du sulfure de nickel) qui sont insolubles dans un solvant. De tels sulfures métalliques insolubles ne sont pas enlevés à un degré appréciable par un post-traitement, et ils restent dans le polymère résultant. Il en résulte que le PAS classique contient inévitablement des matières étrangères, notamment des sulfures de métaux lourds, avec lesquels il est très difficile de produire des films présentant une grande uniformité de surface.

Les inventeurs ont effectué des recherches intensives sur les matériaux de réacteurs pour produire du sulfure de polyarylène propre ne contenant aucun sulfure métallique, et ils ont trouvé de façon inattendue que l'utilisation de titane pour le matériau du réacteur élimine des inconvénients mentionnés ci-dessus.

Conformément à la présente invention, il est prévu un appareil pour produire un sulfure de polyarylène à utiliser pour un processus consistant à faire réagir un sulfure de métal alcalin hydraté avec un composé dihaloaromatique dans un solvant organique polaire aprotique pour produire un sulfure de polyarylène, l'appareillage étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins un récipient de traitement dont au moins des parties entrant en contact avec du liquide sont constituées de titane.

En utilisant du titane sur au moins des parties entrant en contact avec du liquide dans l'appareillage de production de sulfure de polyarylène (par exemple,

un récipient servant à la déshydratation des matières intervenant dans la réaction ou le récipient de réaction), on n'a observé pratiquement aucune corrosion sur les parois intérieures de l'appareil et on pourrait obtenir des produits PAS très propres ne contenant aucune matière étrangère telle que des sels de métaux lourds. En outre, on a trouvé de façon inattendue que, par comparaison au cas où on utilise un appareil formé d'acier inoxydable, de nickel ou analogue, la décomposition du PAS résultant est réduite et, en outre, il se produit une très faible coloration de celui-ci et également le poids moléculaire (viscosité à l'état fondu) est très grand. En outre, la décomposition du solvant polaire aprotique utilisé dans la réaction est réduite avec une très faible coloration. Il est en outre avantageux de récupérer le solvant et de l'utiliser par recyclage.

La résistance à la corrosion du titane dans l'environnement exceptionnellement corrosif de production de sulfure de polyarylène apporte un élément nouveau qui n'aurait pas pu être déduit des connaissances se rapportant aux matières anticorrosives ordinaires. Plus spécifiquement, pour trouver un matériau métallique qui soit satisfaisant pour les objets de cette invention, les inventeurs ont étudié un grand nombre de matériaux tels que l'acier au carbone, l'acier inoxydable (désignations SUS 304, SUS 316, SUS 316L, correspondant aux normes industrielles japonaises), le nickel, le titane, l'Inconel et le métal Monel. Les échantillons d'essai réalisés à partir des matériaux mentionnés ci-dessus ont été placés en plusieurs endroits du récipient de déshydratation et du récipient de réaction. Après terminaison de chaque étape, les échantillons ont été sortis de l'installation et on a observé leurs conditions de surfaces. Excepté pour les échantillons en titane, pratiquement tous les échantillons ont présenté une corro-

sion sur leurs surfaces et une corrosion particulièrement forte sur la surface entrant en contact avec du liquide. De façon surprenante, seuls les échantillons en titane n'ont présenté aucune modification substantielle de leurs surfaces, même lorsqu'ils ont été placés dans des zones en contact avec du liquide.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mis en évidence, dans la suite de la description, donnée à titre d'exemple non limitatif, en référence aux dessins annexés dans lesquels:-

La Figure 1 est un schéma montrant un exemple de l'appareillage de production de sulfure de polyarylène conformément à la présente invention;

les Fig. 2A et 2B sont des photomicrographies montrant les surfaces de feuilles, comprimées à l'état fondu, des polymères obtenus dans l'Exemple 4 et dans l'Exemple comparatif 5;

les Fig. 3A, 3B et 3C sont des graphiques donnant les résultats de chromatographie gazeuse de N-méthylpyrrolidone (NMP), la Fig. 3A représentant la chromatographie gazeuse de NMP initiale, la Fig. 3B étant celle de NMP récupérée dans l'Exemple 6, et la Fig. 3C étant celle de NMP récupérée dans l'Exemple comparatif 6.

On va maintenant décrire les étapes de production de sulfure de polyarylène.

Le procédé de production de sulfure de polyarylène comprend fondamentalement une réaction entre un sulfure de métal alcalin et un composé dihaloaromatique, c'est-à-dire une réaction de condensation avec formation de l'halogénure de métal alcalin correspondant.

Une étape de déshydratation est normalement effectuée avant la réaction fondamentale du fait que le sulfure de métal alcalin est généralement disponible sous la forme d'un hydrate et que le contrôle de la teneur en eau dans la réaction constitue également un facteur

important. En outre, une étape de post-traitement est normalement effectuée après lesdites étapes.

Matières de réaction

Comme décrit ci-dessus, les étapes de production de sulfure de polyarylène conformément à la présente invention sont connues intrinsèquement dans l'art antérieur.

Des exemples des solvants organiques polaires aprotiques appropriés pour être utilisés dans la présente invention sont : des amides tels que HMPA (triamide d'acide hexaméthylphosphorique), NMP (N-méthylpyrrolidone), TMU (tréméthyl urée) et DMA (diméthylacétamide); des polyéthylèneglycols éthérifiés tels que du dialkyl éther de polyéthylèneglycol; et des sulfoxydes tels que du sulfoxyde de tétraméthylène. Parmi ces solvants, NMP est particulièrement préféré à cause de sa grande stabilité chimique.

En ce qui concerne le sulfure de métal alcalin, on peut utiliser des hydrates de sulfure de lithium, de sulfure de sodium, de sulfure de potassium ou analogue. Des hydrates de sulfure de sodium (Na_2S) sont particulièrement préférés.

Les composés dihaloaromatiques à utiliser peuvent être conformes à ce qui est décrit dans la demande de brevet japonais No. 22926/84. Comme exemples spécifiques, on peut citer: p-dichlorobenzène, m-dichlorobenzène, 2,5-dichlorotoluène, p-dibromobenzène, 1,4-dichloronaphtalène, 4,4'-dichlorobiphényle, p,p'-dichlorodiphényl éther, 4,4'-dichlorodiphényl sulfone, sulfoxyde de 4,4-dichlorodiphényle et 4,4'-dichlorodiphényl cétone et mélange de p- et m-dichlorobenzène, mélange de p-dichlorobenzène et p- et m-dichlorobenzène, le p-dichlorobenzène étant prédominant. Lorsqu'on utilise un dihalobenzène, le sulfure de polyarylène résultant est du sulfure de polyphénylène (PPS).

Particularités des Etapes

On connaît de nombreux procédés de production de sulfures de polyaryllène faisant réagir un sulfure de métal alcalin hydraté avec un composé dihaloaromatique dans un solvant organique polaire aprotique. Excepté l'utilisation d'un appareil de production dans lequel on emploie du titane dans au moins les parties entrant en contact avec du liquide, la présente invention peut être mise en oeuvre avec ces procédés classiques sans restriction.

En général ces procédés de production comprennent deux étapes, une pour la déshydratation du sulfure de métal alcalin hydraté et l'autre pour la réaction de polymérisation par condensation.

L'étape de déshydratation consiste à chauffer un sulfure de métal alcalin hydraté (par exemple $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) jusqu'à environ 200°C dans un solvant organique polaire aprotique pour enlever l'excès d'eau. Cette étape est mise en oeuvre dans un système contenant une quantité d'eau relativement grande, et elle est généralement effectuée sous la pression atmosphérique ou sous une pression légèrement réduite.

L'étape de polymérisation par condensation consiste à introduire un composé dihaloaromatique dans le système dont la teneur en eau a été réduite par l'étape de déshydratation et à chauffer le système de réaction jusqu'à environ 200 à 280°C pour effectuer une polymérisation par condensation. Cette étape produit normalement une haute pression de 5 à 30×10^5 Pa à cause de la pression de vapeur du solvant et de la petite quantité restante d'eau qui est chauffée à une telle température élevée.

Appareillage

Les étapes précitées de déshydratation et de polymérisation par condensation peuvent être effectuées soit dans des appareils séparés soit dans le même appareil.

Pour l'appareil de déshydratation, on peut utiliser un déshydrateur, par exemple, comme illustré sur la Fig. 1. Cet appareil comprend essentiellement un dispositif de chauffage 1, un agitateur 2, un tuyau 3 pour la décharge de l'eau, un condenseur 4 et un récipient 5 du déshydrateur. Les parties qui sont le plus sujettes à une corrosion par le sulfure de métal alcalin dans l'étape de déshydratation sont les parties entrant en contact avec du liquide, c'est-à-dire les parties qui entrent en contact avec le liquide de réaction, comme la partie du récipient de déshydrateur 5 qui reçoit le liquide et l'agitateur 2.

Après terminaison de l'étape de déshydratation, l'étape de polymérisation par condensation peut être effectuée en transférant le contenu du déshydrateur dans un récipient de réaction (par exemple un récipient résistant à la pression comme celui représenté sur la Figure 1 qui ne comporte aucune partie-condenseur). En variante, l'étape de polymérisation peut également être effectuée dans le récipient de déshydratation, à la suite de l'étape de déshydratation, la vanne placée au-dessus du tuyau de décharge d'eau du déshydrateur étant fermée. Dans le dernier cas, il est nécessaire que le récipient du déshydrateur ait une structure résistante à la pression. Egalement, dans l'étape de polymérisation par condensation, une corrosion peut se produire sur les parties en contact avec du liquide, comme l'agitateur et la partie de réception de liquide du récipient de réaction résistant à la pression.

Dans la présente invention, il est essentiel de fabriquer avec du titane au moins une partie des éléments desdits appareils de déshydratation et de réaction entrant en contact avec du liquide. L'expression "fabrication avec du titane" signifie que les éléments entrant en contact avec du liquide peuvent être constitués de titane

ou de matériaux métalliques (par exemple, du fer ou de l'acier inoxydable) revêtus de titane. Evidemment, on peut utiliser du titane non seulement dans les parties entrant en contact avec du liquide mais, également, dans d'autres parties telles que le tuyau de décharge d'eau 5 3 (Figure 1), ou bien dans l'ensemble de l'appareil.

Un récipient de déshydrateur et un récipient de réacteur sont mentionnés comme des exemples de composants de l'appareillage conforme à cette invention. Cependant, 10 la présente invention concerne un appareillage de production de sulfure de polyarylène comprenant un ou plusieurs récipients dont au moins des parties entrant en contact avec du liquide sont constituées de titane. Par exemple, l'appareillage où seulement le récipient de déshydrateur, 15 qui est particulièrement sujet à la corrosion, est formé de titane et où le récipient de réacteur est constitué d'autres matériaux, rentre également dans le cadre de la présente invention. Dans ce cas, on peut obtenir du sulfure de polyarylène d'une qualité comparable à celle du 20 sulfure de polyarylène produit par un appareil formé intégralement de titane. Evidemment, il est possible d'utiliser, si nécessaire, du titane dans la totalité de l'appareillage.

Excepté en ce qui concerne la particularité qu'au 25 moins une partie des éléments entrant en contact avec du liquide soit constituée de titane, l'appareillage conforme à l'invention n'est essentiellement pas différent, en ce qui concerne sa configuration, sa structure, sa combinaison et d'autres caractéristiques, des appareils classi- 30 ques de production de sulfure de polyarylène ou bien d'appareils utilisés pour des réactions semblables.

On va maintenant donner dans la suite quelques exemples expérimentaux.

Exemple 1

Un autoclave fabriqué en titane pur et ayant la structure représentée sur la Figure 1, une capacité d'environ 1,5 litre, et une résistance à la pression de 30 x 10⁵ Pa a été rempli de 1000 ml de NMP puis de 127,5 g de trihydrate de sulfure de sodium (sulfure de sodium anhydre : environ 61,2 %). Après remplacement de l'atmosphère se trouvant à l'intérieur de l'autoclave par de l'azote gazeux, on a chauffé l'autoclave au moyen d'un dispositif de chauffage électrique enroulé autour de l'autoclave. Par l'intermédiaire d'un tube de décharge de distillat, relié à la partie supérieure de l'autoclave, un mélange gazeux d'eau et de NMP a été évacué de l'appareillage par chauffage, et l'eau, constituant un composant de plus faible point d'ébullition, a été préférentiellement enlevé. Lorsque la température à l'intérieur de l'autoclave a atteint 200°C au bout d'environ 1 heure, le dispositif de chauffage a été arrêté et la vanne du tube de décharge de distillat a été fermée pour faire cesser l'évacuation d'eau.

On a mesuré le poids de distillat et on a analysé la quantité de NMP contenue dans le distillat par chromatographie gazeuse afin de calculer la quantité d'eau enlevée du système, à la suite de quoi on a trouvé que cette quantité d'eau était de 20,1 g. Après avoir laissé l'autoclave se refroidir jusqu'à la température ambiante, on a extrait son contenu et on a obtenu une masse solide pâteuse de couleur rose pâle. On a déterminé la teneur en métaux de la masse solide résultante par spectroscopie par absorption atomique. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 1. Les teneurs en métaux sont sensiblement égales aux quantités de métaux contenues dans la matière de départ. En conséquence, une augmentation des teneurs en métaux à cause du processus décrit ci-dessus n'a pas été mise en évidence. Aucun changement

n'a été observé en ce qui concerne l'aspect des parois intérieures de l'autoclave après évacuation du contenu.

L'analyse par la spectroscopie par absorption atomique a été effectuée en prélevant environ 3 g d'une masse solide pâteuse ou environ 1 g d'un polymère comme échantillon, en effectuant la cuisson de l'échantillon à 800°C pendant 6 heures pour le transformer en cendres, en faisant dissoudre les cendres résultantes dans une quantité de 10 à 20 parties d'acide chlorhydrique aqueux à 1N et en soumettant la solution à une analyse.

Dispositif d'analyse : Photomètre à absorption atomique
HITACHI Modèle 208

Longueur d'onde utilisée : Cr : 357,9 nm Mg : 285,2 nm
Ni : 232,0 nm Ti : 365,3 nm
Fe : 248,3 nm

Exemple 2

Le processus de l'Exemple 1 a été répété en utilisant l'appareillage utilisé dans l'Exemple 1, excepté que 169 g de pentahydrate ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (46,2 % sous forme de sulfure de sodium anhydre) ont été utilisés comme le sulfure de sodium hydraté de départ. Il en est résulté que 59,2 g d'eau ont été enlevés. Le contenu de l'autoclave, extrait de celui-ci après refroidissement de l'autoclave jusqu'à la température ambiante, a constitué une masse solide pâteuse de couleur rose pâle semblable à la masse solide obtenue dans l'Exemple 1. Les teneurs en métaux de cette masse solide ont été déterminées par spectroscopie par absorption atomique et les résultats sont indiqués dans le Tableau 1. Aucune augmentation des teneurs en métaux n'a été observée, comme dans l'Exemple 1. En outre, aucune modification n'a été observée en ce qui concerne l'aspect des parois intérieures de l'autoclave après extraction de son contenu.

Exemple comparatif 1

Le processus décrit dans l'Exemple 1 a été appliqué, excepté que l'autoclave en titane pur utilisé dans l'Exemple 1 a été remplacé par un autoclave en
5 acier inoxydable (SUS-316) ayant la même structure pour effectuer une déshydratation du trihydrate de sulfure de sodium ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). La quantité d'eau enlevée du système a été de 21,4 g. Après refroidissement de l'autoclave, son contenu a été extrait et on a obtenu une masse
10 solide pâteuse de couleur rouge-brun foncé.

La partie de la masse solide qui était entrée en contact avec la surface de paroi intérieure de l'autoclave a changé de couleur pour prendre une couleur brun-foncé. Les teneurs en métaux de la masse solide ont été
15 déterminées par spectroscopie par absorption atomique. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 1. Les résultats montrent clairement que les teneurs en différents métaux ont augmenté et que, par conséquent, l'autoclave a été érodé. En outre, la surface de paroi
20 intérieure de l'autoclave, après enlèvement de son contenu, a été recouverte d'un film noir. Le film a pu être aisément enlevé des parois par frottement à l'aide d'un chiffon et ensuite la surface de paroi intérieure a été ramenée en aspect à la condition d'origine de
25 l'acier inoxydable.

Exemple comparatif 2

Le processus de l'Exemple 2 a été appliqué, excepté que l'autoclave en titane pur de l'Exemple 2 a été remplacé par un autoclave en acier inoxydable
30 (SUS-316) pour effectuer une déshydratation du sulfure de sodium hydraté. La quantité d'eau enlevée du système a été de 60,1 g. Après refroidissement de l'autoclave, son contenu a été extrait et on a obtenu une masse solide pâteuse de couleur rouge-brun foncé. La partie de la masse
35 solide qui est entrée en contact avec la surface de paroi

intérieure de l'autoclave a changé de couleur pour prendre une coloration brun-foncé: Le degré de coloration de cette masse solide pâteuse a été cependant inférieur à celui obtenu dans l'Exemple comparatif 1.

5 Les résultats de l'analyse de détermination des teneurs en métaux de la masse solide sont indiqués dans le Tableau 1. Les résultats montrent clairement que l'autoclave a été érodé comme dans l'Exemple comparatif 1. L'aspect de la surface de paroi intérieure de l'autoclave a été semblable à celui de l'Exemple comparatif 1.
10 Exemple comparatif 3

Le processus de l'Exemple 1 a été appliqué, excepté que l'autoclave en titane pur utilisé dans l'Exemple 1 a été remplacé par un autoclave en nickel
15 ayant la même structure pour déshydrater le sulfure de sodium hydraté. La quantité d'eau enlevée du système a été de 22,2 g. Le contenu de l'autoclave a constitué une masse solide pâteuse de couleur rouge-brun foncé et les teneurs en métaux de cette masse sont indiquées dans le
20 Tableau 1. Les résultats montrent que la teneur en nickel a été sensiblement accrue, ce qui indique que l'autoclave a été érodé. En outre, la partie de la surface de paroi intérieure de l'autoclave qui est entrée en contact avec le liquide a changé de couleur pour prendre une coloration
25 noire, qui n'a pas pu être enlevée facilement par frottement avec un chiffon.

Exemple 3

Conformément à l'Exemple 1 du brevet japonais publié sous le No. 12240/77, l'autoclave en titane utilisé
30 dans l'Exemple 1 précédent a été chargé de 127,2 g de trihydrate de sulfure de sodium (teneur en Na_2S anhydre: 61,5%) et de 276,7 g de NMP, et l'atmosphère de l'autoclave a été remplacée par de l'azote gazeux. Ensuite, l'autoclave a été chauffé à 200°C au moyen d'un dispositif de chauffage électrique enroulé autour de l'autoclave de façon
35

à obtenir 63 g d'un distillat se composant d'un mélange de NMP et d'eau. La teneur en eau de ce mélange a été de 20 g. Quand la température à l'intérieur de l'autoclave a diminué jusqu'à 175°C, on a ajouté au mélange 50 g de NMP et 150 g de p-dichlorobenzène, et l'atmosphère de l'autoclave a été remplacée par de l'azote gazeux. Ensuite, on a chauffé l'autoclave jusqu'à 245°C en environ 30 minutes, on l'a maintenu à cette température pendant 3 heures, et on l'a laissé refroidir jusqu'à la température ambiante.

Le contenu de l'autoclave a constitué une boue de couleur jaune-vert pâle. En laissant la boue au repos, un liquide de coloration vert jaune-pâle est apparu à sa partie supérieure et une masse solide, analogue à du sable blanc, de PAS a précipité au fond. On n'a constaté aucune modification particulière d'aspect de la surface de paroi intérieure de l'autoclave par comparaison à son aspect avant utilisation.

La boue a été filtrée sous vide en utilisant une bouteille d'aspiration et un entonnoir Nutsche (Buchner), elle a été lavée avec environ 5 litres d'eau désionisée, elle a été reconvertie en boue avec 2 litres d'eau désionisée précédemment chauffée à 80°C, puis elle a été filtrée à nouveau au moyen d'un entonnoir Nutsche, et ensuite elle a été lavée avec 3 litres d'eau désionisée de manière à obtenir une poudre de PPS.

On a déterminé la teneur en métaux de cette poudre de PPS par spectroscopie par absorption atomique. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 1. Ces résultats montrent qu'il ne s'est produit aucune augmentation des teneurs en métaux comme dans les Exemples 1 et 2 et que l'autoclave n'a pas été érodé dans la réaction de polymérisation.

Exemple comparatif 4

Une déshydratation et une polymérisation ont été effectuées avec les mêmes matières de départ et dans les conditions de l'Exemple 1, excepté que l'autoclave en titane a été remplacé par un autoclave en SUS-316. Le distillat enlevé du système a pesé 62 g et sa teneur en eau a été de 21,5 g.

Le contenu de l'autoclave a constitué une boue grise. En laissant la boue au repos, on a constaté l'apparition à sa partie supérieure d'une phase liquide de couleur brun-jaunâtre et une masse solide de PPS de couleur gris foncé et analogue à du sable blanc a précipité au fond. La couleur de la surface de paroi intérieure de l'autoclave est passée au noir et la couleur de la masse solide adhérant sur la surface de paroi a également passé au noir sur les surfaces en contact avec la surface de paroi. Il s'est produit une augmentation des teneurs en métaux, et par conséquent une érosion de l'autoclave.

Exemple 4

Un autoclave en titane a été chargé de 500 g de NMP, et on a ajouté 169,6 g de pentahydrate de sulfure de sodium ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) contenant 46,01 % en poids de Na_2S . Après remplacement de l'atmosphère se trouvant à l'intérieur de l'autoclave par de l'azote gazeux, on a porté la température de l'autoclave à 200°C pendant environ 2 heures avec agitation du contenu pour enlever 63,1 g d'eau et 57,8 g de NMP du système. A ce stade, la quantité d'eau dans le système s'est élevée à environ 1,57 mole par mole de Na_2S .

L'autoclave a été refroidi jusqu'à 120°C puis il a été chargé de 145,8 g de p-dichlorobenzène et de 57,8 g de NMP. Le mélange de réaction a été soumis à une polymérisation à 210°C pendant 10 heures pour obtenir une boue de polymérisation de premier-stade. Après refroidissement de l'autoclave jusqu'à 100°C, l'aspect de la boue

a été celui d'une boue limoneuse dans laquelle des particules fines de couleur jaune pâle étaient dispersées. En laissant la boue au repos pendant 1 heure, de la NMP claire incolore s'est séparée à la partie supérieure et aucune matière solide n'a semblé précipiter.

On a ajouté à la boue 44 g d'eau, et, après remplacement de l'atmosphère dans l'autoclave par de l'azote gazeux, on a chauffé la boue jusqu'à 250°C pour la soumettre à une polymérisation pendant 10 heures.

Après refroidissement de l'autoclave, on a obtenu comme contenu résultant une boue de couleur jaune pâle. La boue étant laissée au repos, on a obtenu une couche transparente de NMP de couleur verte légèrement jaunâtre qui s'est séparée à la partie supérieure, une émulsion blanche en dessous de la couche de NMP et de la poudre blanche et des granules blancs qui ont semblé être respectivement du NaCl et du PPS, et qui ont précipité en dessous de l'émulsion.

La boue résultante a été passée au travers d'un tamis en acier inoxydable ayant une dimension de mailles d'environ 0,1 mm, elle a été lavée de façon répétée avec environ 10 litres d'eau désionisée, et elle a été séchée pendant environ 5 heures dans un courant d'air à 100°C, à la suite de quoi on a obtenu un polymère granulaire blanc.

Le polymère résultant a été pressé à l'état fondu pendant 30 secondes à 320°C sans échauffement préliminaire sous forme d'une feuille. La viscosité à l'état fondu de la feuille a été mesurée au moyen d'un appareil de contrôle de fluage de type Koka (fabriqué par Shimazy Seisakusho, Japon) et elle a été trouvée égale à 6 800 poises dans des conditions de vitesse de cisaillement de 200 s⁻¹ à 310°C. La teneur en métaux de ce polymère a été déterminée par spectroscopie par absorption atomique. Les résultats sont

indiqués dans le Tableau I. La teneur en métaux du polymère final a été inférieure à celle de la matière initiale et, en conséquence, on n'a mis en évidence aucune augmentation des teneurs en métaux due à une érosion de l'autoclave.

Exemple 5

Une déshydratation a été effectuée avec la même matière initiale, dans les mêmes conditions et en utilisant le même appareil que dans l'Exemple 3, de façon à enlever 64,8 g d'eau et 59,1 g de NMP du système. La quantité d'eau dans le système était d'environ 1,47 mole par mole de Na_2S à ce stade. L'autoclave a été refroidi à la température ambiante, toute la masse solide de couleur rose pâle obtenue dans le système a été transférée dans un autoclave en acier inoxydable (SUS-316) et 145 g de p-dichlorobenzène et 59 g de NMP ont été chargés dans celui-ci. Le mélange de réaction a été soumis à une réaction de polymérisation à 210°C pendant 10 heures de façon à obtenir une boue de polymérisation de premier-stade. L'autoclave a été refroidi jusqu'à 100°C. On a obtenu une boue limoneuse dans laquelle étaient uniformément dispersées des particules fines de couleur vert jaunâtre pâle. En laissant la boue au repos pendant 1 heure, de la NMP de couleur légèrement jaune s'est séparée à sa partie supérieure, mais on n'a constaté aucun indice de précipitation de substance solide.

On a ajouté à cette boue 45,5 g d'eau. Après avoir purgé l'atmosphère intérieure de l'autoclave avec de l'azote gazeux, on a effectué une polymérisation de dernier-stade pendant 10 heures. Le contenu de l'autoclave obtenu après refroidissement de ce dernier a été une boue de couleur vert-jaunâtre pâle. En laissant la boue au repos, de la NMP de couleur légèrement brune s'est séparée à sa partie supérieure. En dessous de la couche de NMP, on a constaté l'existence d'une émulsion de couleur

légèrement jaunâtre. A sa partie inférieure, on a obtenu un précipité d'une poudre grise et de granules légèrement gris qui ont semblé être respectivement du NaCl et du PPS. Le précipité a été traité d'une façon analogue à l'Exemple 4 pour obtenir un polymère.

La viscosité à l'état fondu du polymère a été de 5.700 poises dans les conditions de vitesse de cisaillement de 200 s^{-1} à 310°C . La teneur en ions métalliques du polymère déterminée par spectroscopie par absorption atomique est indiquée dans le Tableau 1. On a observé une légère augmentation de la teneur en métaux par comparaison à l'Exemple 4. Cependant, on peut voir que la teneur en métaux du polymère final a été considérablement réduite en utilisant l'autoclave en titane dans l'étape de déshydratation du sulfure de sodium hydraté.

Exemple comparatif 5

Une déshydratation a été effectuée comme dans l'Exemple 4, excepté qu'on a utilisé un autoclave en SUS-316 à la place de l'autoclave en titane. 62,5 g d'eau et 58,5 g de NMP ont été enlevés du système. La quantité d'eau se trouvant dans le système à ce stade était d'environ 1,6 mole par mole de Na_2S . La température à l'intérieur de l'autoclave a été réduite jusqu'à 100°C pour observer le contenu de l'autoclave. Il s'est produit un liquide visqueux de couleur brun-rouge et la surface de paroi intérieure de l'autoclave a changé de couleur pour passer au noir.

146 g de p-dichlorobenzène et 59 g de NMP ont été introduits dans l'autoclave. Le mélange de réaction a été soumis à une polymérisation à 210°C pendant 10 heures de façon à obtenir une boue de polymérisation de premier-stade. L'autoclave a été refroidi à 100°C pour observer la boue, qu'on a trouvé être une boue limoneuse, de laquelle s'est séparée à sa partie supérieure de la NMP de couleur légèrement brune après avoir laissé la boue

au repos pendant environ 1 heure. On n'a constaté aucun indice de précipitation de substance solide. On a ajouté à cette boue 43 g d'eau et l'atmosphère intérieure de l'autoclave a été remplacée par de l'azote gazeux.

5 L'autoclave a été ensuite chauffé jusqu'à 250°C pour effectuer une polymérisation de dernier stade pendant 10 heures.

Le contenu de l'autoclave obtenu après refroidissement de ce dernier a été une boue grise qu'on a
10 laissée au repos et de laquelle s'est séparée à sa partie supérieure de la NMP de couleur brune. En dessous de la couche de NMP, on a constaté la présence d'une émulsion grise. A sa partie inférieure, une poudre de couleur brun foncé et des granules gris qui ont semblé être
15 respectivement du NaCl et du PPS ont précipité. Ce précipité a été traité de la même manière que dans l'Exemple 4 pour produire un polymère.

La viscosité à l'état fondu de ce polymère dans les conditions de vitesse de cisaillement de 200 s⁻¹
20 à 310°C a été de 4.900 poises. La teneur en métaux du polymère a été déterminée par spectroscopie par absorption atomique. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 1. Ces résultats montrent clairement que le polymère était contaminé par un métal sous l'effet de
25 l'érosion de l'autoclave.

Chacun des polymères obtenus dans l'Exemple 4 et dans l'Exemple comparatif 5 ont été comprimés à l'état fondu à 320°C pendant 30 secondes sous forme d'une feuille. Chacune des feuilles a été observée
30 par l'intermédiaire d'un microscope optique. On a observé un grand nombre de corps étrangers de couleur noire ou brune sur la feuille formée du polymère de l'Exemple comparatif 5, comme indiqué sur la photomicrographie de la Figure 2B, alors que ces corps
35 étrangers n'ont pas été observés sur la feuille formée

du polymère de l'Exemple 4 (comme indiqué sur la Figure 2A). La feuille comportant les corps étrangers a été soumise à une analyse au moyen d'un microanalyseur aux rayons X. On a détecté du fer et du nickel dans les

5 corps étrangers noirs.

Exemple 6

La déshydratation et la polymérisation de premier-stade de l'Exemple 4 ont été répétées en utilisant le même appareil dans les mêmes conditions que dans

10 l'Exemple 4 afin d'obtenir une boue de couleur jaune pâle. La quantité d'eau dans le système s'est élevée à 1,5 mole par mole de Na_2S à ce stade.

On a ajouté à cette boue 45 g d'eau, et l'atmosphère à l'intérieur de l'autoclave a été remplacée

15 par de l'azote gazeux. L'autoclave a été ensuite chauffé à 270°C pour effectuer une polymérisation de dernier stade pendant 5 heures. Le contenu de l'autoclave obtenu après refroidissement a été une boue de couleur vert-jaunâtre pâle. La boue étant laissée au repos, on a

20 obtenu à la partie supérieure une couche transparente de NMP légèrement jaunâtre, en dessous de la couche de NMP une boue limoneuse de couleur légèrement jaunâtre et au fond un précipité annulaire blanc de PPS et de NaCl.

La viscosité à l'état fondu du polymère résultant a été de 2.800 poises dans les conditions de vitesse de cisaillement de 200 s^{-1} /310°C. La couche de NMP séparée à la partie supérieure a été analysée par chromatographie gazeuse. Le graphique ainsi obtenu est indiqué sur la

25 Figure 3B. Il n'existe pas une grande différence entre le graphique correspondant à la NMP obtenue comme décrit ci-dessus et celui correspondant à la NMP de départ (Figure 3A).

30

TABLEAU I

	Matériaux utilisés	Teneur en métaux dans les échantillons (ppm)					Na ₂ S ^{*1} utilisé	Type d'échantillons
		Cr	Ni	Fe	Mg	Ti		
Exemple 1	Titane	0,7	0,5	2,5	0,5	N.D. ^{*2}	Na ₂ S.3H ₂ O	Solide pâteux
" 2	Titane	0,5	0,5	0,2	N.D.	N.D.	Na ₂ S.5H ₂ O	"
" 3	Titane	0,3	0,5	4,0	N.D.	N.D.	Na ₂ S.3H ₂ O	Polymère
" 4	Titane	N.D.	N.D.	0,5	N.D.	N.D.	"	"
" 5	Titane & SUS	1,0	3,0	3,3	0,5	N.D.	"	"
Exemple comparatif 1	SUS-316	25,0	13,0	105,0	1,2	N.D.	"	Solide pâteux
" 2	SUS-316	20,0	11,0	77,0	1,3	N.D.	Na ₂ S.5H ₂ O	"
" 3	Nickel	1,0	25,6	5,5	N.D.	N.D.	Na ₂ S.3H ₂ O	"
" 4	SUS-316	24,5	22,5	82,0	1,0	N.D.	"	Polymère
" 5	SUS-316	22,0	12,0	133,0	40,0	N.D.	"	"

*¹ Teneur en mélange de Na₂S utilisé (ppm) *² Non détectable

	Cr	Ni	Fe	Mg
Na ₂ S.3H ₂ O	2,9	3,9	21,5	0,5
Na ₂ S.5H ₂ O	0,9	1,0	4,6	0,2

Exemple comparatif 6

Excepté en ce qui concerne l'utilisation d'un autoclave en SUS-316, la déshydratation et la polymérisation de premier-stade de l'Exemple 6 ont été effectuées avec les mêmes matières initiales et dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 6. La boue résultante a présenté une couleur grise et la surface de paroi intérieure de l'autoclave a passé au noir. La quantité d'eau dans le système s'est élevée à 1,5 mole par mole de Na_2S à ce stade.

On a ajouté à cette boue 45 g d'eau et l'atmosphère à l'intérieur de l'autoclave a été remplacée par de l'azote gazeux. L'autoclave a été ensuite chauffé à 270°C de façon à effectuer une polymérisation de dernier stade pendant 5 heures. Le contenu de l'autoclave obtenu après refroidissement a été une boue de couleur brun foncé ayant une odeur irritante. Après avoir laissé la boue au repos, on a obtenu à la partie supérieure une couche de NMP de couleur brune, en dessous de la couche de NMP, une boue limoneuse de couleur brun foncé et un précipité brun de PPS et de NaCl s'est déposé au fond.

La viscosité à l'état fondu du polymère résultant a été de 1 150 poises dans les conditions de vitesse de cisaillement de $200 \text{ s}^{-1}/310^\circ\text{C}$.

La couche de NMP qui s'est séparée à la partie supérieure a été analysée par chromatographie gazeuse. On a constaté un ensemble de pics (cf. Fig. 3C) qui n'avait pas été observé avec la NMP de départ.

Les analyse de chromatographie gazeuse de l'Exemple 6, de l'Exemple comparatif 6 et de la NMP de départ ont été effectuées dans les conditions suivantes:

Appareil de chromatographie gazeuse	: HITACHI modèle 263-70
Remplissage de colonne	: PEG-20M
Support	: CHROMO SORB W/AW mailles 60/80
Concentration de phase liquide	: 25% en poids

Longueur & diamètre de : colonne en verre de
colonne 2m x 3 mm Ø

Température de vaporisation : 225°C

5 Température de colonne : 185°C

Température de détecteur: 225°C

Gaz porteur : N₂, 1,5 x 10⁵ Pa, 45 ml/min

Temps de rétention de

NMP : environ 5,6 minutes

10 Détecteur : FID

H₂ : 50 ml/min

Air : 500 ml/min.

REVENDICATIONS

1. Appareillage pour produire un sulfure de poly-arylène à utiliser dans un procédé consistant à faire réagir un sulfure de métal alcalin hydraté avec un composé dihaloaromatique dans un solvant organique polaire aprotique pour produire un sulfure de polyarylène, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un récipient de traitement dont au moins des parties en contact avec du liquide sont formées de titane.
5
2. Appareillage pour produire un sulfure de poly-arylène selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'appareil est un déshydrateur (1, 2, 5) pour enlever l'eau liée au sulfure de métal alcalin hydraté par chauffage du sulfure dans un solvant organique polaire aprotique.
10
15
3. Appareillage pour produire un sulfure de poly-arylène selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'appareil est un réacteur pour produire une réaction avec chauffage du sulfure de métal alcalin hydraté avec le composé dihaloaromatique dans un solvant organique polaire aprotique.
20
4. Appareillage pour produire un sulfure de poly-arylène selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le solvant organique polaire aprotique est de la N-méthyl-2-pyrrolidone; le sulfure de métal alcalin hydraté est un sulfure de sodium hydraté; et le composé dihaloaromatique est au moins un composé choisi dans le groupe comprenant le dichlorobenzène, le dichlorotoluène et le dichloroxylène.
25
5. Appareillage pour produire un sulfure de poly-arylène selon la revendication 4, caractérisé en ce que le dichlorobenzène est un élément choisi dans le groupe comprenant le p-dichlorobenzène, et un mélange de p-dichlorobenzène et de m-dichlorobenzène, le p-dichlorobenzène étant prédominant.
30
35

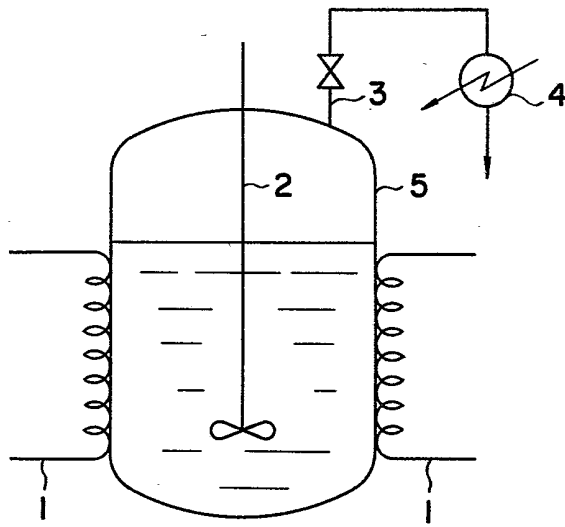
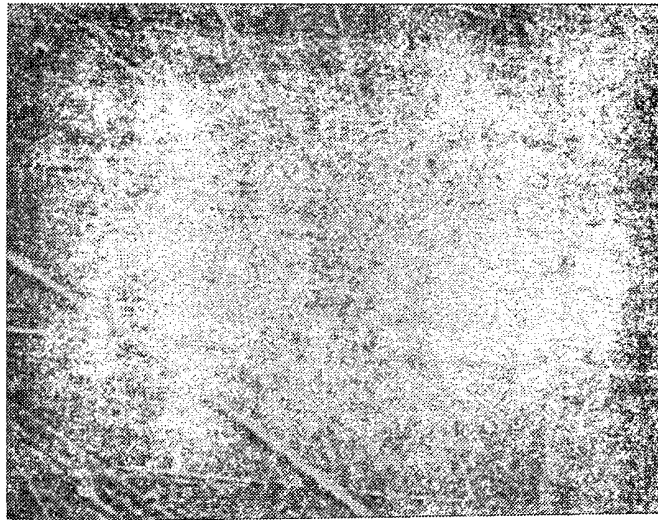
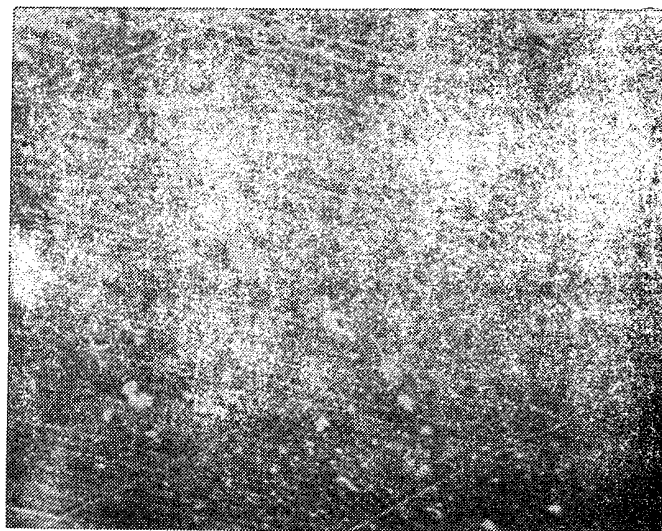


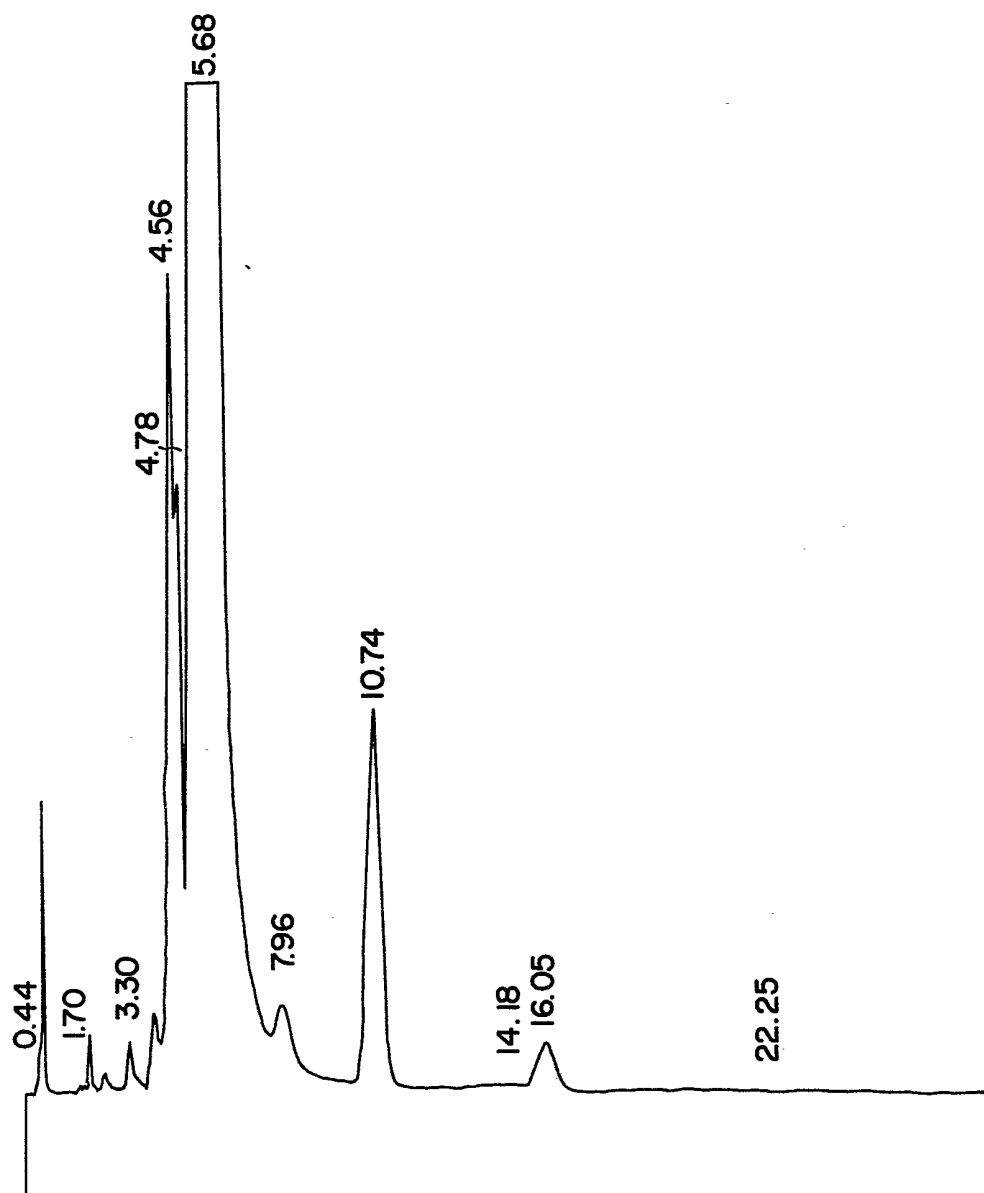
FIG. 1



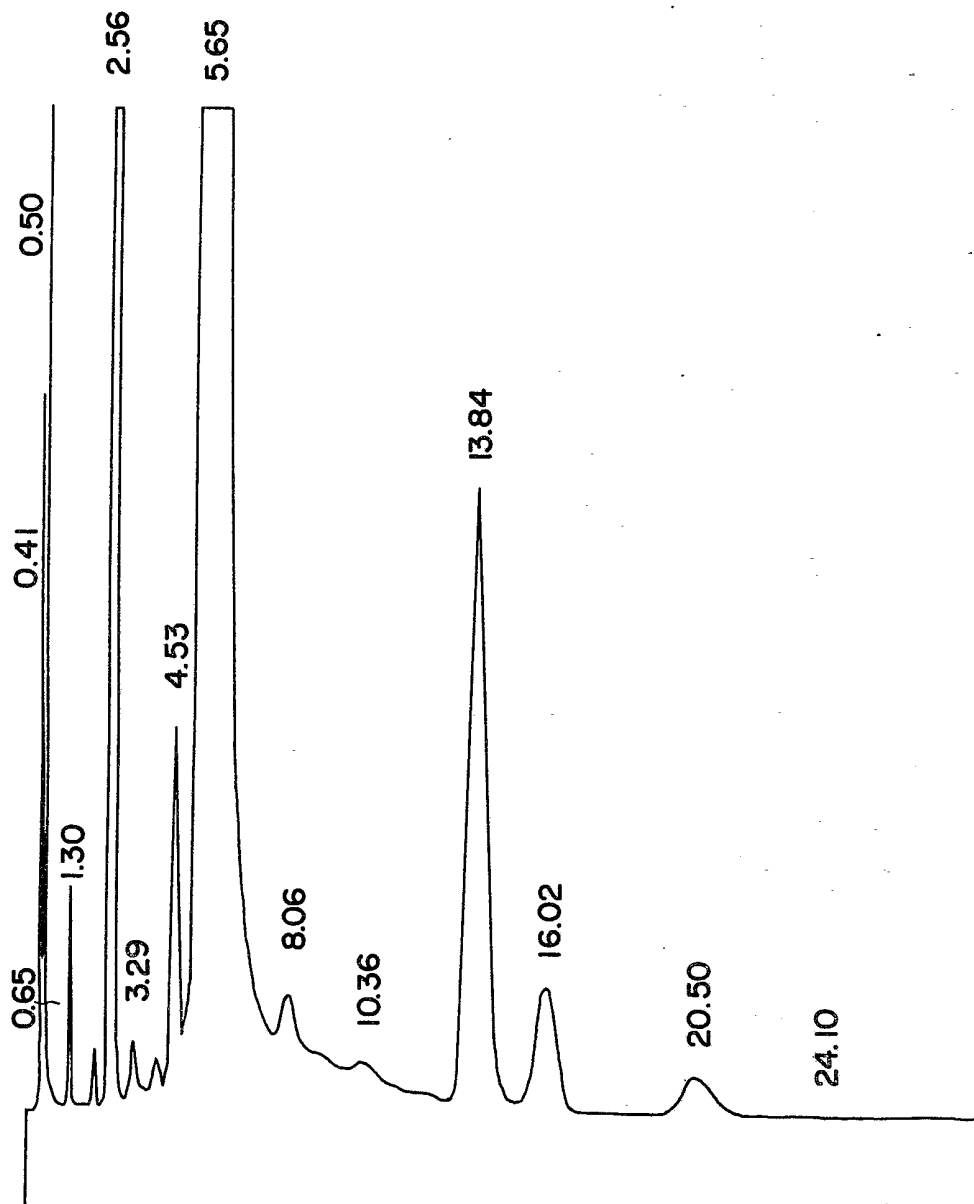
F I G. 2A



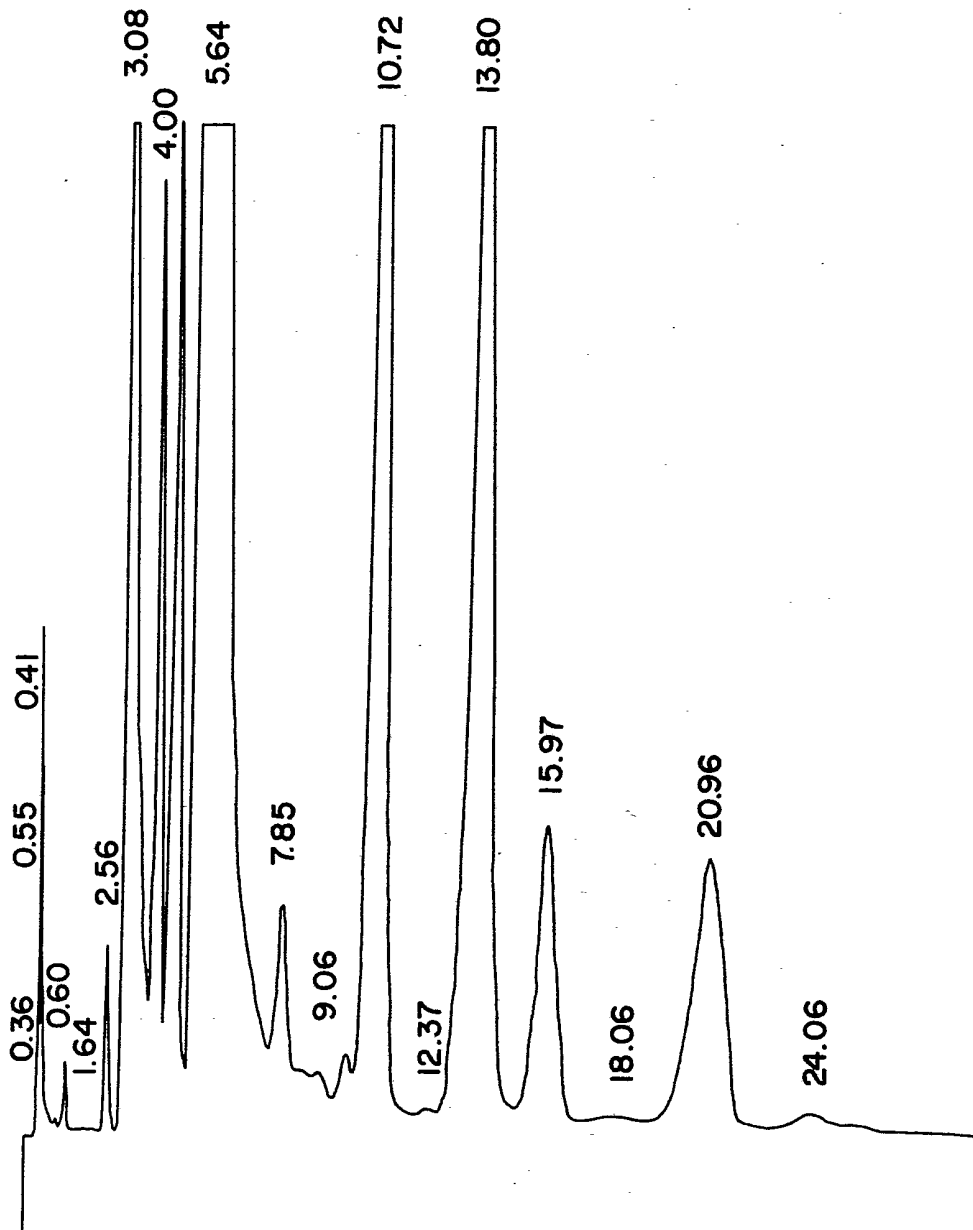
F I G. 2B



F I G. 3A



F I G. 3B



F I G. 3C