

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 4 月 6 日(06.04.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/057731 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 75/025 (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/079125
- (22) 国際出願日: 2016 年 9 月 30 日(30.09.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-195113 2015 年 9 月 30 日(30.09.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 目代 晴紀(MOKUDAI, Haruki); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 昆野 明寛(KONNO, Akihiro); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 佐藤 浩幸(SATO, Hiroyuki); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYARYLENE SULFIDE

(54) 発明の名称: ポリアリーレンスルフィドの製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing a polyarylene sulfide, which is capable of producing a polyarylene sulfide at low cost, while improving the productivity and saving resources without comprising a cumbersome process and without requiring a special device (facility). A method for producing a polyarylene sulfide according to the present invention comprises: a preparation step for preparing a mixture that contains an organic amide solvent, a sulfur source, a dihaloaromatic compound and an alkali metal hydroxide in an amount less than the equivalent molar amount with respect to the sulfur source; a first-stage polymerization step wherein a polymerization reaction is started by heating the mixture, so that a prepolymer having a conversion rate of the dihaloaromatic compound of 50% or more is produced; and a second-stage polymerization step wherein the polymerization reaction is continued in a homogeneous liquid phase by adding the alkali metal hydroxide in an amount of 1.00-1.10 moles per 1 mole of the sulfur source.

(57) 要約: 煩雑な工程を含むこと、及び、特別な装置(設備)を用いることを避けることで、生産性向上及び省資源化を図りつつ、安価にポリアリーレンスルフィドを製造することができるポリアリーレンスルフィドの製造方法を提供する。本発明に係るポリアリーレンスルフィドの製造方法は、有機アミド溶媒、硫黄源、ジハロ芳香族化合物、及び硫黄源に対し等モル未満のアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を調製する仕込み工程と、混合物を加熱して重合反応を開始させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が50%以上のプレポリマーを生成させる前段重合工程と、硫黄源1モル当たり1.00~1.10モルになるようにアルカリ金属水酸化物を添加して、重合反応を均一液相状態で継続する後段重合工程と、を含む。

WO 2017/057731 A1

明 細 書

発明の名称： ポリアリーレンスルフィドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアリーレンスルフィドの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリフェニレンスルフィド（以下、「PPS」とも称する）に代表されるポリアリーレンスルフィド（以下、「PAS」とも称する）は、耐熱性、耐薬品性、難燃性、機械的強度、電気特性、寸法安定性等に優れたエンジニアリングプラスチックである。PASは、押出成形、射出成形、圧縮成形等の一般的熔融加工法により、各種成形品、フィルム、シート、繊維等に成形可能であるため、電気・電子機器、自動車機器等の広範な分野において汎用されている。

[0003] PASの製造方法としては、例えば、特許文献1及び2に記載の方法を挙げることができる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-47218号公報

特許文献2：国際公開第2006/046748号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載のPASの製造方法では、濃縮工程が含まれるため製造プロセスが煩雑となり、製造工程の点でまだ改善の余地が残っている。また、特許文献2に記載のPASの製造方法では、相分離剤を使用しており、特別な高圧用の反応容器が必要であるため、省資源化を図りにくく、また、コストが高くなりやすい。

[0006] 本発明はかかる問題を解決するためになされたものであり、その主たる目的は、煩雑な工程を含むこと及び特別な装置（設備）を用いること、を避け

ることで、生産性向上及び省資源化を図りつつ、安価にPASを製造することができるPASの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究を進めた結果、PASの製造方法において、重合反応系に含有させるアルカリ金属水酸化物の含有量を工程中に調整し、重合反応を均一液相状態で継続することにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明に係るPASの製造方法は以下のように記載することができる。

[0008] 本発明に係るPASの製造方法は、有機アミド溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合させるPASの製造方法において、

有機アミド溶媒、硫黄源、ジハロ芳香族化合物、及び硫黄源に対し等モル未満のアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を調製する仕込み工程と、

混合物を加熱して重合反応を開始させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が50%以上のプレポリマーを生成させる前段重合工程と、

硫黄源1モル当たりアルカリ金属水酸化物が1.00～1.10モルになるようにアルカリ金属水酸化物を添加して、重合反応を均一液相状態で継続する後段重合工程と、

を含むことを特徴としている。

[0009] これにより、上記製造方法は、煩雑な工程を含むこと、及び、特別な装置（設備）を用いることを避けることで、生産性向上及び省資源化を図りつつ、安価にPASを製造することができる効果を奏する。

[0010] 本発明に係るPASの製造方法では、仕込み工程において、硫黄源1モル当たり0.5～0.99モルのアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を調製することが好ましい。

[0011] 本発明に係るPASの製造方法では、前段重合工程において、ジハロ芳香族化合物の転化率が50～98%のプレポリマーを生成させることが好ましい。

[0012] 本発明に係るPASの製造方法では、後段重合工程において、有機アミド

溶媒 1 k g 当たり水分量が 0. 0 1 ~ 3. 7 モルの範囲であることが好ましい。

[0013] 本発明に係る P A S の製造方法は、P A S を篩分する篩分工程を含まないことが好ましい。

発明の効果

[0014] 本発明の P A S の製造方法は、アルカリ金属水酸化物を添加して、重合反応を均一液相状態で継続する後段重合工程を含む。これにより、本発明では、後段重合工程における重合反応を、後段重合工程において相分離剤を添加する場合よりも、低圧条件で進めることができる。即ち、例えば、濃縮工程等の特別な工程であったり、耐高圧反応容器等の特殊な装置を用いたりする必要がないので、生産性向上及び省資源化を図りつつ、P A S の製造のための装置（設備）に要するコストを削減することができる。これにより、生産性向上及び省資源化を実現し、かつ、高分子量のポリアリーレンスルフィドを安価に製造することができる効果を奏する。

発明を実施するための形態

[0015] [I . P A S の製造方法]

本発明に係る P A S の製造方法の一実施形態について以下に説明する。本実施形態における P A S の製造方法は、主な工程として、仕込み工程と、前段重合工程と、後段重合工程と、を含む。また、所望により、脱水工程や後処理工程を含むことができる。以下、各工程について詳細に説明する。

[0016] （脱水工程）

脱水工程は、仕込み工程の前に、有機アミド溶媒、硫黄源、及びアルカリ金属水酸化物を含む混合物を含有する、重合反応時の反応系内から水を含む留出物を反応系外に排出する工程である。

[0017] 硫黄源とジハロ芳香族化合物との重合反応は、重合反応系に存在する水分量によって促進又は阻害される等の影響を受ける。したがって、上記水分量が重合反応を阻害しない水分量である限りにおいて脱水工程は必須ではないが、重合の前に脱水処理を行うことにより、重合反応系内の水分量を減らす

ことが好ましい。

[0018] 脱水工程では、不活性ガス雰囲気下での加熱により脱水を行うことが好ましい。脱水工程は、反応槽内で行われ、水を含む留出物は、反応槽外へ排出される。脱水工程で脱水されるべき水分とは、脱水工程で仕込んだ各原料が含有する水和水、水性混合物の水媒体、各原料間の反応により副生する水等である。

[0019] 脱水工程における加熱温度は、300℃以下であれば特に限定されるものではないが、好ましくは100～250℃である。加熱時間は、15分～24時間であることが好ましく、30分～10時間であることがより好ましい。

[0020] 脱水工程では、水分量が所定の範囲内になるまで脱水する。即ち、脱水工程では、有効硫黄源1モルに対して、好ましくは0～2モル、より好ましくは0.5～1.8モルになるまで脱水することが望ましい。脱水工程で水分量が少なくなり過ぎた場合は、重合工程に先立つ仕込み工程において水を添加して所望の水分量に調節すればよい。

[0021] (仕込み工程)

仕込み工程は、有機アミド溶媒、硫黄源、ジハロ芳香族化合物、及びアルカリ金属水酸化物を含む混合物を仕込む工程である。仕込み工程において仕込まれる混合物を、「仕込み混合物」とも称する。

[0022] 先に説明したように、仕込み工程の前には脱水工程を実施することが好ましい。したがって、仕込み混合物における各成分の量の調整及びpHの制御等は、脱水工程で得られた混合物中の各成分の量を考慮して行うことが好ましい。また、仕込み混合物における硫黄源の量（以下、「仕込み硫黄源」（有効硫黄源）の量とも称する）は、脱水工程で投入した硫黄源のモル量から、脱水工程で揮散した硫化水素のモル量を引くことによって算出することができる。

[0023] 硫黄源（仕込み硫黄源）1モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル数は、好ましくは0.5～0.99モル、より好ましくは0.7～0.98モル

、更により好ましくは0.75～0.97モル、特に好ましくは0.8モル以上0.95モル未満の範囲である。アルカリ金属水酸化物のモル数は、仕込み工程で添加するアルカリ金属水酸化物のモル数、並びに、脱水工程を行う場合には、脱水工程において添加したアルカリ金属水酸化物のモル数、及び、脱水工程において硫化水素の生成に伴い生成するアルカリ金属水酸化物のモル数に基づいて算出される。硫黄源がアルカリ金属硫化物を含む場合には、硫黄源（仕込み硫黄源）1モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル数は、アルカリ金属硫化物のモル数を含めて算出するものとする。硫黄源に硫化水素を使用する場合には、生成するアルカリ金属硫化物のモル数を含めて、硫黄源（仕込み硫黄源）1モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル数を算出するものとする。ただし、何らかの理由で、無機酸及び有機酸からなる群より選択される少なくとも1種の酸が使用される場合は、上記少なくとも1種の酸を中和するに必要なアルカリ金属水酸化物のモル数は、硫黄源（仕込み硫黄源）1モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル数に含めないものとする。

[0024] 脱水工程を行う場合、仕込み工程では脱水工程後に系内に残存する混合物に、必要に応じてアルカリ金属水酸化物及び水を添加することが出来る。特に、脱水時に生成した硫化水素の量と脱水時に生成したアルカリ金属水酸化物の量とを考慮したうえで、硫黄源（仕込み硫黄源）1モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル数が1モル未満になるようアルカリ金属水酸化物を添加する。

[0025] 硫黄源1モルに対してアルカリ金属水酸化物のモル数が1モル未満であると重合反応時の副生成物の生成を抑制したり、生成されたPAS中の不純物に由来する窒素含有量を十分小さくしたり、PASの収率が十分向上したりすることがある。仕込み工程においては硫黄源1モルあたり、好ましくは0.95～1.2モル、より好ましくは1～1.09モルのジハロ芳香族化合物を含有する仕込み混合物を調製することが望ましい。

[0026] 仕込み混合物のpHは特に限定されないが、12.5より高く14以下で

あることが好ましく、より好ましくは 12.6～14、更に好ましくは 12.7～13.9 である。pH の値は、アルカリ金属水酸化物等の各成分の割合を調節することで所望の値とすればよい。硫黄源（仕込み硫黄源）1 モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル数を前記範囲内とすることにより、pH を 12.5 より高い値に容易に調整することができる。これによって、重合反応を副生成物の生成を抑制しながら安定的に実施し、高品質の PAS を得ることが容易となる。本発明に係る PAS の製造方法では、以下で説明する前段重合工程において、仕込み混合物を加熱して硫黄源とジハロ芳香族化合物との重合反応を開始させるが、この前段重合開始時における仕込み混合物の pH が 12.5 以下であると、前段重合の途中でアルカリ金属水酸化物を追加しても、高品質の PAS を得ることが困難になる場合がある。なお、仕込み混合物の pH が高すぎると、アルカリ金属水酸化物の存在量が多すぎる結果、有機アミド溶媒の変質を増大させたり、重合時の異常反応や分解反応を引き起こしたりすることがある。

[0027] なお、有機アミド溶媒、硫黄源、ジハロ芳香族化合物及びアルカリ金属水酸化物としては、PAS の製造において通常用いられるものを用いることができる。例えば、有機アミド溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物；N-メチルーε-カプロラクタム等のN-アルキルカプロラクタム化合物；N-メチルー2-ピロリドン（NMP）、N-シクロヘキシルー2-ピロリドン等のN-アルキルピロリドン化合物又はN-シクロアルキルピロリドン化合物；1, 3-ジアルキルー2-イミダゾリジノン等のN, N-ジアルキルイミダゾリジノン化合物；テトラメチル尿素等のテトラアルキル尿素化合物；ヘキサメチルリン酸トリアミド等のヘキサアルキルリン酸トリアミド化合物等が挙げられる。

[0028] 硫黄源としては、アルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物、硫化水素を挙げることが出来る。

[0029] アルカリ金属水硫化物としては、水硫化リチウム、水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化ルビジウム、水硫化セシウムを挙げることが出来る。

ジハロ芳香族化合物としては o -ジハロベンゼン、 m -ジハロベンゼン、 p -ジハロベンゼン、ジハロトルエン、ジハロナフタレン、メトキシジハロベンゼン、ジハロビフェニル、ジハロ安息香酸、ジハロジフェニルエーテル、ジハロジフェニルスルホン、ジハロジフェニルスルホキシド、ジハロジフェニルケトン等が挙げられ、ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素の各原子を指し、ジハロ芳香族化合物における2個のハロゲン原子は、同じでも異なってもよい。

[0030] アルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムを用いることができる。

[0031] これらの材料は、単独で用いてもよいし、PASの製造が可能である組み合わせであれば、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0032] (重合工程)

重合工程は、硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合反応させ、PASを重合する工程である。重合工程は、前段重合工程と後段重合工程の2つの工程を含む。各工程について以下に説明する。

[0033] [前段重合工程]

前段重合工程は、混合物を加熱して重合反応を開始させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が50%以上のプレポリマーを生成させる工程である。

[0034] 重合反応方式は、バッチ式、連続式、あるいは両方式の組み合わせでもよい。バッチ式重合では、重合サイクル時間を短縮する目的のために、2つ以上の反応槽を用いる方式を用いてもかまわない。前段重合工程及び後段重合工程では、均一重合で、即ち、PASと有機アミド溶媒が均一な液相を形成した状態で重合反応させることが好ましい。多くの場合、前段重合工程では、生成するポリマーが均一に有機アミド溶媒に溶解した反応系での重合反応が行われる。

[0035] 前段重合工程では、仕込み工程で調製した混合物、即ち、仕込み混合物を温度170～270℃の温度に加熱して重合反応を開始させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が50%以上のプレポリマーを生成させることが好ましい。

前段重合工程での重合温度は、 $180 \sim 265^{\circ}\text{C}$ の範囲から選択することが、副反応や分解反応を抑制する上で好ましい。

[0036] ジハロ芳香族化合物の転化率は、好ましくは $50 \sim 98\%$ 、より好ましくは $55 \sim 97\%$ 、更に好ましくは $60 \sim 96\%$ 、特に好ましくは $62 \sim 95\%$ である。ジハロ芳香族化合物の転化率は、反応混合物中に残存するジハロ芳香族化合物の量をガスクロマトグラフィにより求め、その残存量とジハロ芳香族化合物の仕込み量と硫黄源の仕込み量に基づいて算出することができる。

[0037] 前段重合工程では、 $\text{pH } 12.5$ 超過 14 以下の仕込み混合物を用いて重合反応を開始することが好ましい。この条件が守られる限りにおいて、重合反応の途中で、水、アルカリ金属水酸化物、有機アミド溶媒の少なくとも1種の量を変化させてもよい。例えば、重合途中で水やアルカリ金属水酸化物を反応系に加えることができる。ただし、前段重合工程において、通常は、仕込み工程で調製した仕込み混合物を用いて重合反応を開始し、かつ前段重合反応を終了させることが好ましい。

[0038] [後段重合工程]

後段重合工程では、前段重合工程において生成したプレポリマーに対して、硫黄源1モル当たりアルカリ金属水酸化物が $1.00 \sim 1.10$ モルになるようにアルカリ金属水酸化物を添加して、反応系内を均一液相とし、重合反応を均一液相状態で継続する。

[0039] 後段重合工程での重合温度については、好ましくは $245 \sim 290^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $257 \sim 285^{\circ}\text{C}$ に加熱して重合反応を継続する。重合温度は、一定の温度に維持してもよいし、必要に応じて、段階的に昇温又は降温してもよい。重合反応の制御の観点から、一定の温度に維持することが好ましい。重合反応時間は、一般に10分間～72時間の範囲であり、望ましくは30分間～48時間である。

[0040] 後段重合工程において、添加するアルカリ金属水酸化物の量は、硫黄源1モル当たり、通常、 $0.01 \sim 0.6$ モル、好ましくは $0.02 \sim 0.4$ モ

ル、より好ましくは0.03～0.35モル、特に好ましくは0.06～0.3モルである。後段重合工程において、硫黄源1モル当たりのアルカリ金属水酸化物の合計量は、好ましくは1.00～1.1モル、より好ましくは1.01～1.08モル、更に好ましくは1.02～1.06モルとなるように、アルカリ金属水酸化物を調節して添加することが望ましい。硫黄源1モル当たりのアルカリ金属水酸化物の合計量が少なすぎると、所望の重合度を有するPASを得られないことがある。アルカリ金属水酸化物の合計量とは、仕込み混合物中に存在するアルカリ金属水酸化物の量と後段重合工程で添加したアルカリ金属水酸化物の量、及び所望により前段重合工程で添加したアルカリ金属水酸化物の量との合計である。

[0041] アルカリ金属水酸化物の添加時期は、後段重合工程の開始時であってもよいし、後段重合工程の途中であってもよい。また、アルカリ金属水酸化物は、一括で添加してもよく、又は、断続的に若しくは連続的に添加してもよい。後段重合工程でアルカリ金属水酸化物を添加しない場合には、副生成物の生成が抑制されなかったり、不純物が多くなったり、高熔融粘度のPASを安定して得ることが困難となったりする。

[0042] 水は相分離剤であるため、後段重合工程においては、均一液相状態が維持されるよう、水分量を制御することが好ましい。反応系内の水分量は、有機アミド溶媒1kg当たり、通常、4モル以下であり、好ましくは0.01～3.7モル、より好ましくは0.1～3.5モル、特に好ましくは0.5～3.4モルである。

[0043] [PAS重合反応液]

本発明では、重合反応開始後のPAS重合反応液（以下、単に「PAS重合反応液」ということがある。）において有機アミド溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合させるPASの製造方法において副生する副生成物が抑えられている。

ここでの副生成物とは、クロロフェニルメチルアミノブタン酸（以下、「CPMABA」ということがある。）やフェノールを指す。PAS重合反応

液中において、CPMABAの含有量が16000ppm以下である。また、フェノールの含有量が2100ppm以下に抑えられる。これによって本発明のPASの製造法によれば、後に説明する平均粒径10～100 μ m、温度310℃及びせん断速度1216 sec^{-1} で測定した熔融粘度0.1～3000 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、かつ、窒素含有量900ppm以下であるPASを、高収率で得ることができる。

[0044] 以下、PAS重合反応液中のCPMABA及びフェノールの生成量及びその測定方法について説明する。

[CPMABAの生成量]

PAS重合反応液中のCPMABAの生成量は、好ましくは16000ppm以下、より好ましくは15000ppm以下である。CPMABAの生成量の下限値は0ppmであることが好ましいが、100ppm程度を下限値としてもよい。

[0045] PAS重合反応液中のCPMABAの含有量（以下、「CPMABAの生成量」ということがある。）は、以下の方法によって測定することができる。

[0046] 重合反応終了後のPASを含有するスラリー状の反応缶内容物を室温まで冷却後、その一部から、遠心分離により液体成分のみを分取する。分取した液体成分をメスフラスコに精秤して、アセトニトリル含有量40質量%の水溶液と混合した後、振とうしてCPMABAを抽出する。CPMABAを抽出した溶液をメンブレンフィルターにてろ過し、このろ液を測定サンプルとしてCPMABAの含有量を測定する。測定は、標準物質として、合成したCPMABAを用いて、高速液体クロマトグラフ（HPLC）を使用して行い、測定サンプル中のCPMABAの定量を行ってCPMABAの生成量（単位：ppm）とする。次いで、必要に応じ、硫黄源1モルに対するCPMABAのモル数を算出して、副生成物であるCPMABAの生成量（単位：ミリモル／モル）としてもよい。

[0047] [フェノールの生成量]

PAS重合反応液中のフェノールの生成量は、好ましくは3100ppm以下、より好ましくは2100ppm以下、特に好ましくは2000ppm以下である。フェノールの生成量の下限値は0ppmであることが好ましいが、100ppm程度を下限値としてもよい。

[0048] PAS重合反応液中のフェノールの含有量（以下、「フェノールの生成量」ということがある。）は、以下の方法によって測定することができる。

[0049] 即ち、重合反応終了後のPASを含有するスラリー状の反応缶内容物を室温まで冷却後、その一部から、遠心分離により液体成分のみを分取する。該液体成分をメスフラスコに精秤して、アセトンと混合した後、振とうしてフェノールを抽出する。フェノールを抽出した溶液を測定サンプルとしてフェノールの含有量を測定する。測定は、標準物質として、和光純薬工業株式会社製のフェノールを用いて、ガスクロマトグラフィー（GC）によって行い、測定サンプル中のフェノールの定量を行ってフェノールの生成量（単位：ppm）とする。次いで、必要に応じ、硫黄源1モルに対するフェノールのモル数を算出して、副生成物であるフェノールの生成量（単位：ミリモル／モル）としてもよい。

[0050] （後処理工程）

後処理工程は、重合工程で得られたスラリーから不要な成分を除去し、ポリアリーレンスルフィドを得る工程である。本発明のPASの製造方法における後処理工程は、PASの製造において通常用いられる工程であれば特に限定されない。

[0051] 重合反応の終了後、例えば、反応混合物を冷却してポリマーを含むスラリー（以下、「生成物スラリー」ということがある。）を得てもよい。冷却した生成物スラリーをそのまま、又は水等によって希釈した後に、濾別し、洗浄及び濾別を繰り返して乾燥することにより、PASを回収することができる。

[0052] 本発明のPASの製造方法によれば、微粉状のPASを生成させることができるので、各種の固液分離法により、微粉状のポリマーを反応液から分離

することができる。

[0053] 本発明の製造方法によって得られる微粉状のPASは、粒度分布が狭く、均一性が高い。そのため、本発明の製造方法では、粒度分布を揃えるためにPASの篩分を行うことが不要である。本発明の製造方法において、PASの篩分を行わないと、工程を減らすことができるため、生産性が向上しやすい。また、一般に、篩分により、目的とする画分と廃棄する画分とに分離する際、目的とする画分中の成分が、廃棄する画分に混入することは避けられないため、ロスが生じ、収率が低下しやすい。しかし、本発明の製造方法では、PASの篩分を行わない場合、ロスが生じにくく、収率が向上しやすい。よって、本発明のPASの製造方法は、PASを篩分する篩分工程を含まないことが好ましい。

[0054] 各種の固液分離後、PASを重合溶媒と同じ有機アミド溶媒やケトン類（例えば、アセトン）、アルコール類（例えば、メタノール）等の有機溶媒で洗浄することが好ましい。PASを高温水等で洗浄してもよい。生成PASを、酸や塩化アンモニウムのような塩で処理することもできる。

[0055] （得られるPAS）

本発明のPASの製造方法によれば、副生成物の生成が抑制され、不純物が少ない高品質のPASを得ることができる。本発明の製造方法によって得られるPASとしては、平均粒径が、通常10～100 μm 、好ましくは15～80 μm 、より好ましくは20～60 μm であり、かつ、温度310℃、せん断速度1216 s^{-1} で測定した溶融粘度が、通常0.1～3000 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、好ましくは0.5～200 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは1～100 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、更に好ましくは3～50 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ であることにより取扱い性に優れるPASを高収率で得ることができる。なお、PASの溶融粘度は、乾燥ポリマー約20gを用いてキャピログラフを使用して、所定の温度及びせん断速度条件で測定することができる。

[0056] 本発明のPASの製造方法によって得られるPASは、不純物が少ない高品質のPASである。高品質である指標としては、PAS中の窒素含有量を

挙げることができる。本発明のPASの製造方法によれば、好ましくはPAS中の窒素含有量が900ppm以下のPASを得ることができる。PAS中の窒素含有量は、より好ましくは850ppm以下、更に好ましくは830ppm以下である。PAS中の窒素含有量の下限值は、もちろん0ppmであるが、多くの場合10ppm程度を下限値としてもよい。

[0057] PAS中の窒素含有量は、ポリマー試料約1mgを精秤し、微量窒素硫黄分析計を用いて元素分析を行うことにより測定することができる。

[0058] 本発明のPASの製造方法により得られるPASは、そのまま、又は酸化架橋させた後、単独で、又は所望により各種無機充填剤、繊維状充填剤、各種合成樹脂を配合し、種々の射出成形品やシート、フィルム、繊維、パイプ等の押出成形品に成形することができる。

[0059] 本発明のPASの製造方法により得られたPASは、色調が良好である。また、本発明の製造方法により得られたPASのコンパウンドは、揮発分の発生量が少なく、揮発分の抑制が期待される電子機器等の分野にも好適である。

[0060] 本発明のPASの製造方法において、PASは、特に限定されず、ポリフェニレンスルフィド（PPS）であることが好ましい。

[0061] 本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、それぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書中に記載された文献の全てが参考として援用される。

実施例

[0062] 以下に実施例を示し、本発明の実施の形態について更に詳しく説明する。もちろん、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

[0063] [実施例1]

1. 脱水工程：

硫黄源として、ヨージメトリー法による分析値が62.37質量%の水硫

化ナトリウム (NaSH) 水溶液を 2001 g 用いた。この硫黄源の中和滴定法による NaSH 分析値は、61.25 質量% (21.86 モル) であり、硫化ナトリウム (Na_2S) が 0.29 モル含まれている。上記水硫化ナトリウム水溶液、及び 73.65 質量%の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液 1032 g を、N-メチルピロリドン (NMP) 5001 g と共にチタン内張り 20 リットルオートクレーブ (反応缶) に投入した。水硫化ナトリウムと硫化ナトリウムとからなる硫黄源を「S」と表記すると、脱水前の NaOH/S は、0.87 (モル/モル、以下「mol/mol」と表記することがある。) となる。反応缶内を窒素ガスで置換した後、約 2 時間かけて、攪拌しながら徐々に温度 200℃まで昇温して、水 1078 g と NMP 1226 g とを留出させた。この際、0.39 モルの硫化水素 (H_2S) が揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効 S 量 (即ち、「仕込み硫黄源」の量) は、21.76 モルとなった。 H_2S 揮散分は、反応缶に投入した硫黄源に対して、1.77 モル%に相当した。

[0064] 2. 仕込み工程：

脱水工程の後、反応缶を温度 170℃まで冷却し、p-ジクロロベンゼン (以下、「pDCB」ということがある。) 3247 g [$\text{pDCB}/\text{有効S} = 1.01$ (モル/モル)]、NMP 2589 g [$\text{NMP}/\text{有効S} = 291$ (g/モル)]、及び水 40 g を加え、更に、缶内 $\text{NaOH}/\text{有効S} = 0.91$ (モル/モル) になるように、純度 97 質量%の NaOH を加えて仕込み混合物を得た [缶内の合計水量/ $\text{NMP} = 2.8$ (モル/kg)]。

[0065] 3. 重合工程：

反応缶に備え付けた攪拌機を回転して仕込み混合物を攪拌しながら、温度 200℃～220℃まで 20 分かけて連続的に昇温し、更に 255℃まで 70 分かけて連続的に昇温しながら重合させた (前段重合工程)。pDCB の転化率は、83%であった。

[0066] その後、水 61 g と NaOH 104 g を圧入し [缶内の合計水量/ $\text{NMP} = 3.29$ (モル/kg)、合計 $\text{NaOH}/\text{有効S} = 1.026$ (モル/モ

ル)]、温度 255℃に昇温して、均一液相で 1.5 時間重合反応させた（後段重合工程）。重合反応終了後の反応混合物を室温まで冷却しその一部をサンプリングして、PAS 重合反応液中の副生成物の生成量を測定した。また重合反応終了後の反応混合物を耐圧耐アルカリのガラスアンプルにいれ、255℃で目視したところ、副生 NaCl を除く液相は均一状態であった。

[0067] （重合スラリーの pH）

重合後のスラリーを精製水（関東化学株式会社製）で 10 倍に希釈し、pH メーターを使用して室温で pH を測定した。

[0068] 4. 後処理工程：

上記のように重合反応終了後の反応混合物を室温まで冷却した後、ポリマー（微粉状ポリマー）を濾紙を用いて濾別した。分離したポリマーを、アセトンにより 3 回洗浄し、水洗を 3 回行った後、0.3 質量%酢酸による洗浄を行い、更に水洗を 4 回行って洗浄ポリマーを得た。洗浄ポリマーは、温度 105℃で 13 時間乾燥した。こうして得られた微粉状ポリマーの収率は、98%であった。ポリマーの特性を、副生成物の生成量等と共に表 1 に示す。

[0069] [実施例 2]

仕込み工程後の缶内 NaOH/有効 S を 0.85（モル/モル）に調整した以外は、実施例 1 と同様にして重合反応、後処理、及び乾燥を行った。

前段重合での pDCB の転化率は、82%であった。こうして得られた微粉状ポリマーの収率は、98%であった。ポリマーの特性を、副生成物の生成量等と共に表 1 に示す。

[0070] [比較例 1]

仕込み工程で、合計 NaOH/有効 S を 1.02（モル/モル）とし、後段重合では水及び NaOH を圧入しなかった〔合計 NaOH/有効 S = 1.02（モル/モル）を維持した〕こと以外は、実施例 1 と同様にして重合反応、後処理、及び乾燥を行った。

前段重合での pDCB の転化率は、84%であった。こうして得られた微

粉状ポリマーの収率は、98%であった。ポリマーの特性を、副生成物の生成量等と共に表1に示す。

[0071] [実施例3]

仕込み工程後のNMP/有効S = 216 (g/モル)、pDCB/有効S = 1.00 (モル/モル)、缶内の合計水量/NMP = 1.8 (モル/kg) に調整した以外は、実施例1と同様に行い、仕込み混合物を攪拌しながら、温度200℃から230℃まで3時間かけて連続的に昇温した（前段重合工程）。p-DCBの転化率は65%であった。その後、水とNaOHを圧入し〔缶内の合計水量/NMP = 2.25 (モル/kg)、合計NaOH/有効S = 1.00 (モル/モル)〕、230℃で3時間重合反応させたのち温度250℃に昇温して、均一液相で1時間重合反応させた（後段重合工程）以外は実施例1と同様に行った。

ポリマーの特性を、副生成物の生成量等と共に表1に示す。

[0072] [比較例2]

仕込み工程で、合計NaOH/有効Sを1.00 (モル/モル) とし、後段重合ではNaOHを圧入しなかった〔合計NaOH/有効S = 1.00 (モル/モル) を維持した〕こと、及び、前段重合では温度200℃から230℃まで3時間かけて連続的に昇温し、後段重合では水及びNaOHを圧入せず〔合計NaOH/有効S = 1.00 (モル/モル) を維持した〕250℃まで3時間かけて連続的に昇温し、更に250℃で1時間保持して重合させた（後段重合工程）以外は、実施例3と同様にして重合反応、後処理、及び乾燥を行った。ポリマーの特性を、副生成物の生成量等と共に表1に示す。

[0073]

[表1]

	重 合		PPS 物 性	PPS中 の窒素量	副 生 成 物		重 合 スラリー
	前 段 重 合	後 段 重 合	溶 融 粘 度		フェノール	CPMABA	pH
	NaOH/ NaSH	NaOH/ NaSH	Pa・s	ppm	ppm	ppm	
実施例 1	0.91	1.02	17	800	1740	12500	9.2
実施例 2	0.85	1.02	15	820	1900	14500	9.7
比較例 1	1.02	1.02	8	1020	2200	16500	8.5
実施例 3	0.91	1.00	12	660	3070	12000	8.0
比較例 2	1.00	1.00	5	840	3160	12000	7.4

[0074] 表 1 から分かる通り、実施例 1 及び 2 の P A S 製造方法によれば、得られた P A S の溶融粘度が高く、副生成物であるフェノール及び C P M A B A の生成量が、それぞれ 1 7 4 0 p p m 又は 1 9 0 0 p p m、及び、1 2 5 0 0 p p m 又は 1 4 5 0 0 p p m であった。即ち、実施例 1 及び 2 で具体化した本発明の P A S の製造方法によれば、煩雑な工程を含むことなく高純度で高分子量である P A S が得られた。

[0075] これに対し、比較例 1 によれば、得られた P A S の溶融粘度は実施例 1 及び 2 に比べ小さく、また窒素量、フェノール量、及び C P M A B A 量が大きいため、高分子量で高純度な P A S は得られないことが分かった。即ち、比較例 1 の製造方法では副反応が起こりやすく、比較的低純度かつ低分子量である P A S が得られることが分かった。

[0076] 同様に、実施例 3 の P A S 製造方法によれば、得られた P A S の溶融粘度が高く、副生成物であるフェノールの生成量が少ないことが分かった。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明に係る P A S の製造方法は、エンジニアリングプラスチックとして、電気・電子機器及び自動車機器等の広範な分野に用いられる P A S の好適な製造方法として用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 有機アミド溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合させるポリアリーレンスルフィドの製造方法において、
- 有機アミド溶媒、硫黄源、ジハロ芳香族化合物、及び硫黄源に対し等モル未満のアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を調製する仕込み工程と、
- 混合物を加熱して重合反応を開始させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が50%以上のプレポリマーを生成させる前段重合工程と、
- 硫黄源1モル当たりアルカリ金属水酸化物が1.00～1.10モルになるようにアルカリ金属水酸化物を添加して、重合反応を均一液相状態で継続する後段重合工程と、
- を含む、ポリアリーレンスルフィドの製造方法。
- [請求項2] 仕込み工程において、硫黄源1モル当たり0.5～0.99モルのアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を調製する請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前段重合工程において、ジハロ芳香族化合物の転化率が50～98%のプレポリマーを生成させる請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 後段重合工程において、有機アミド溶媒1kg当たり水分量が0.01～3.7モルの範囲である請求項1から3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項5] ポリアリーレンスルフィドを篩分する篩分工程を含まない請求項1から4のいずれか1項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/079125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G75/025 (2016.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G75/025

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-181394 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 03 July 2001 (03.07.2001), claims 1, 2; paragraphs [0006], [0016], [0024], [0025], [0051] (Family: none)	1-5
A	WO 2006/046748 A1 (Kureha Corp.), 04 May 2006 (04.05.2006), claims 1 to 24; pages 21 to 23; example 1 & US 2007/0265425 A1 claims 1 to 24; paragraphs [0097] to [0103] & EP 1813638 A1 & CN 101048443 A & KR 10-2007-0072621 A	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 November 2016 (11.11.16)

Date of mailing of the international search report
22 November 2016 (22.11.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/079125

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/060972 A1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 22 July 2004 (22.07.2004), page 18, comparative example 1 & US 2006/0084785 A1 paragraphs [0096], [0097] & EP 1577336 A1 & KR 10-2005-0087858 A & CN 1732211 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G75/025(2016.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G75/025

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2001-181394 A（大日本インキ化学工業株式会社）2001.07.03, [請求項1], [請求項2], 段落[0006], [0016], [0024], [0025], [0051] (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2006/046748 A1（株式会社クレハ）2006.05.04, 請求項1-24, 第21-23頁, 実施例1 & US 2007/0265425 A1, 請求項1-24, 段落[0097]-[0103] & EP 1813638 A1 & CN 101048443 A & KR 10-2007-0072621 A	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.11.2016

国際調査報告の発送日

22.11.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小森 勇

4 J

4770

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2004/060972 A1 (呉羽化学工業株式会社) 2004. 07. 22, 第 18 頁, 比較例 1 & US 2006/0084785 A1, 段落[0096], [0097] & EP 1577336 A1 & KR 10- 2005-0087858 A & CN 1732211 A	1-5