

(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
2023年4月6日(06.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/053915 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 81/02 (2006.01) *C08K 5/5435* (2006.01)
C08G 75/0209 (2016.01) *C08K 5/544* (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)

Shunsuke); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 齋藤圭(SAITO, Kei); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/034015

(22) 国際出願日: 2022年9月12日(12.09.2022)

(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 2021-157377 2021年9月28日(28.09.2021) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 福安孝基 (FUKUYASU, Koki); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 佐々木照(SASAKI, Terasu); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 近藤峻右(KONDO,

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: POLYARYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物および成形品

(57) Abstract: Provided is a polyarylene sulfide resin composition prepared by blending 100 parts by weight of (A) polyarylene sulfide with 10 to 200 parts by weight of (B) glass fibers, in which the polyarylene sulfide (A) has such a property that, in a molecular weight distribution curve, the cumulative integrated value at a molecular weight of 4,000 is 48 to 53 inclusive when the cumulative integrated value in the range from a molecular weight of 100 to a molecular weight of 10,000 is defined as 100, and a rate of change represented by the formula: MFR2/MFR1 is 0.085 or less in which MFR1 represents the melt flow rate of the polyarylene sulfide and MFR2 represents the melt flow rate of a product prepared by mixing the polyarylene sulfide with an epoxy silane coupling agent at a weight-based ratio of 100:1 and then heating the resultant mixture at 315.5°C for 5 minutes. It is possible to provide a polyarylene sulfide resin composition having excellent mechanical strength and wet heat resistance and having improved mold processability.

(57) 要約: (A) ポリアリーレンスルフィド100重量部に対し、(B) ガラス繊維を10~200重量部配合してなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物であって、前記(A) ポリアリーレンスルフィドが、分子量分布曲線における分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時に、分子量4,000における累積積分値が48以上53以下であり、ポリアリーレンスルフィドのメルトフローレートをMFR1とし、ポリアリーレンスルフィドとエポキシシランカップリング剤とを重量比100:1で混合して315.5°Cで5分間加熱後のメルトフローレートをMFR2とした場合に、MFR2/MFR1で表す変化率が0.085以下であるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。機械強度や耐湿熱性に優れると共に、成形加工性の向上したポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を提供する。

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物および成形品 技術分野

[0001] 本発明は、機械強度や耐湿熱性に優れると共に、成形加工性の向上したポリアリーレンスルフィド樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] ポリアリーレンスルフィド（以下、PASと略する場合もある）は、高耐熱性のスーパーエンジニアリングプラスチックに属し、機械的強度、剛性、難燃性、耐薬品性、電気特性および寸法安定性などに優れることから、各種電気・電子部品、家電部品、自動車部品および機械部品などの用途に幅広く使用されている。

[0003] 一方、PASに要求される性能は年々高度化し、機械強度や耐久性の更なる向上と共に、優れた溶融成形加工性が求められるようになってきた。

[0004] 特許文献1には、エポキシシランとの反応性が高いポリアリーレンスルフィドとエポキシ基を有するシラン系化合物と充填材とを含有する樹脂組成物が開示されている。

[0005] 特許文献2では、ポリアリーレンスルフィド樹脂とガラス繊維とアミノ基を有するアルコキシシラン化合物を配合してなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平6－256517号公報

特許文献2：国際公開第2018／180591号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1では、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.0%を添加し、320℃で5分間混練後の溶融粘度上昇度が4.0～12.0の

範囲であるポリアリーレンスルフィドを用いることにより、曲げ強度、衝撃強度等の機械的物性が改善されてはいるものの、改良効果は未だ十分でなく、また、金型汚れが多いなど成形加工性にも劣る問題があった。

[0008] 特許文献2では、酸処理したポリアリーレンスルフィド樹脂に、アミノ基を有するアルコキシシラン化合物を配合し、結晶化に伴う発熱ピーク温度（ $T_m c$ ）を 195°C 以上 225°C 以下とすることにより、耐水圧破壊強度が向上されてはいるものの、耐湿熱性はそれ程高くない、また、成形加工時において熔融粘度が上昇し易く、薄肉成形加工性にも劣るという問題があった。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するために、本発明は、下記構成を有する。

(1) (A) ポリアリーレンスルフィド100重量部に対し、(B) ガラス繊維を10～200重量部配合してなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物であって、前記(A) ポリアリーレンスルフィドが、分子量分布曲線における分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時に、分子量4,000における累積積分値が48以上53以下であり、前記(A) ポリアリーレンスルフィドのメルトフローレートをMFR1とし、前記(A) ポリアリーレンスルフィドとエポキシシランカップリング剤とを重量比100:1で混合して315.5℃で5分間加熱後のメルトフローレートをMFR2とした場合に、 $MFR2/MFR1$ で表す変化率が0.085以下であるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

(2) 前記ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物が、(A) ポリアリーレンスルフィド100重量部に対し、さらに(C) 非繊維状の無機フィラーを10～250重量部配合してなる(1)に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

(3) 前記ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物が、(A) ポリアリーレンスルフィド100重量部に対し、さらに(D) エポキシ基、アミノ基およびイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する

有機シランカップリング剤を0.1～10重量部配合してなる(1)または(2)に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

(4) 前記(D) 有機シランカップリング剤の有する官能基が、アミノ基またはイソシアネート基である(3)に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

(5) 前記(A) ポリアリーレンスルフィドが、架橋構造を有する(1)～(4)のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

(6) 架橋構造を有する前記(A) ポリアリーレンスルフィドを、250℃で20倍重量の1-クロロナフタレンに5分間かけて溶解し、ポアサイズ1μmのPTFEメンブランフィルターで熱時加圧濾過した際の残渣量が4.0重量%以下である(5)に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

(7) (1)～(6)のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物からなる成形品。

(8) 前記成形品が、水を主成分とする流体が流れる流体配管部品である(7)に記載の成形品。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、成形品の機械強度や耐湿熱性が優れると共に、成形時におけるガス発生が少なく（低ガス）かつ流動性に優れる（良流動）ことから、成形加工性の向上したポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

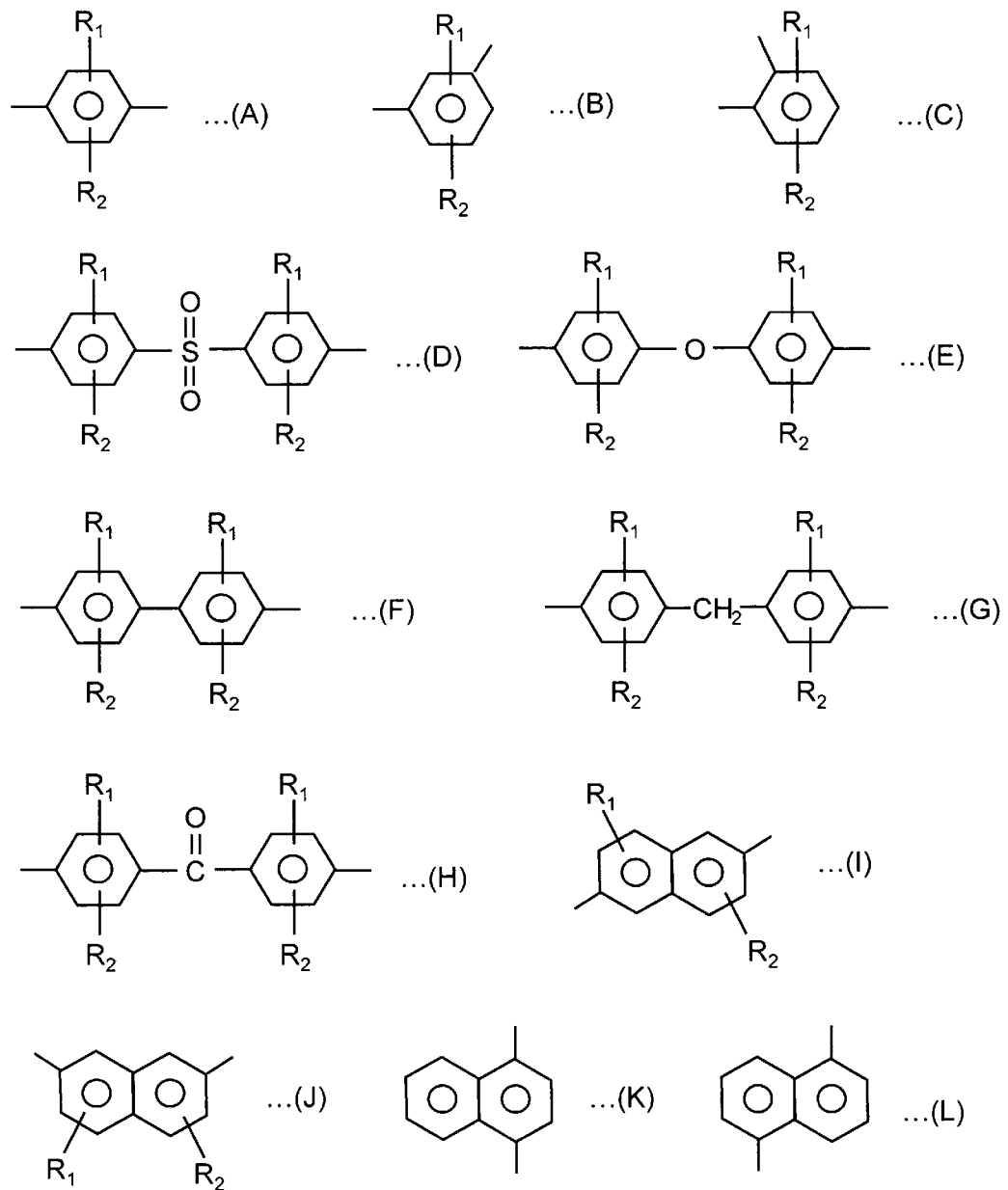
[0011] 以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0012] (A) ポリアリーレンスルフィド

(1) 化学構造と分子量

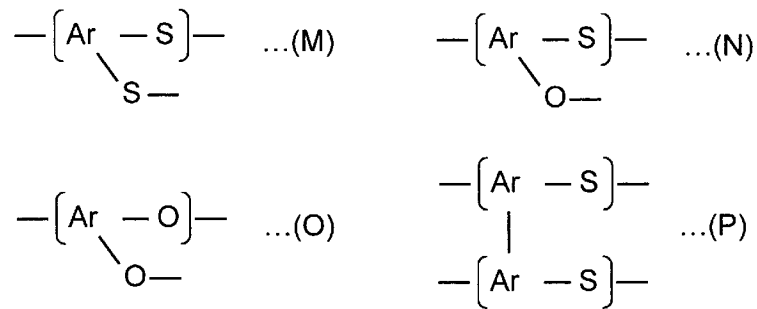
本発明におけるポリアリーレンスルフィドとは式—(Ar—S)—の繰り返し単位を主要構成単位とするホモポリマーまたはコポリマーである。Arとしては下記式(A)から式(L)などで表される単位などがあるが、式(A)が特に好ましい。

[0013] [化1]



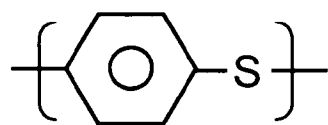
[0014] (R₁, R₂は水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基から選ばれた置換基であり、R₁とR₂は同一でも異なってもよい)。この繰り返し単位を主要構成単位とする限り、下記式(M)から式(P)などで表される少量の分岐単位または架橋単位を含むことができる。これら分岐単位または架橋単位の共重合量は、—(Ar—S)—単位1モル当たり0モル%以上1モル%以下の範囲であることが好ましい。

[0015] [化2]



[0016] また、本発明におけるPASは上記繰り返し単位を含むランダム共重合体、ブロック共重合体およびそれらの混合物でもよい。これらの代表的なものとして、ポリアリーレンスルフィド、ポリアリーレンスルフィドスルホン、ポリアリーレンスルフィドケトン、これらのランダム共重合体、ブロック共重合体およびそれらの混合物などが挙げられる。特に好ましいPASとしては、ポリマーの主要構成単位として下記式で表されるp-アリーレン単位を90モルパーセント以上含有するポリアリーレンスルフィド、ポリアリーレンスルフィドスルホン、ポリアリーレンスルフィドケトンが挙げられる。

[0017] [化3]



[0018] これらのPASの分子量に特に制限はないが、一般的なPASの重量平均分子量Mwとして5,000~1,000,000が例示でき、7,500~500,000が好ましく、10,000~100,000がより好ましく例示できる。なお、本発明におけるPASの分子量測定は、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）の一種であるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により実施する。また、重量平均分子量Mwと相関することが知られる溶融粘度については、上記した好ましいMwから、0.1~

1, 000 Pa・s (300℃、剪断速度 1, 000/秒) の範囲が例示でき、0.1～500 Pa・s の範囲が好ましく例示できる。分子量や熔融粘度が上記好ましい範囲にある PAS は、成形加工性に優れ、多くの用途において好ましく用いられる傾向がある。

[0019] 以下に、本発明で用いる PAS の製造方法を述べる。まず、使用するスルフィド化剤、ジハロゲン化芳香族化合物、有機極性溶媒および系内に存在する水について説明する。

[0020] (2) スルフィド化剤

本発明で用いられるスルフィド化剤とは、ジハロゲン化芳香族化合物にスルフィド結合を導入できるものであればよく、例えばアルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物が挙げられる。アルカリ金属硫化物の具体例としては、例えば硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化リチウム、硫化ルビジウム、硫化セシウムなどが挙げられ、中でも硫化ナトリウムが好ましく用いられる。これらのアルカリ金属硫化物は、水和物または水性混合物として、あるいは無水物の形で用いることができる。

[0021] アルカリ金属水硫化物の具体例としては、例えば水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化リチウム、水硫化ルビジウム、水硫化セシウムなどが挙げられ、中でも水硫化ナトリウムが好ましく用いられる。これらのアルカリ金属水硫化物は、水和物または水性混合物として、あるいは無水物の形で用いることができる。

[0022] スルフィド化剤とともに、アルカリ金属水酸化物および／またはアルカリ土類金属水酸化物を併用することも可能である。アルカリ金属水酸化物の具体例としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどが、アルカリ土類金属水酸化物の具体例としては、例えば水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムなどが挙げられ、中でも水酸化ナトリウムが好ましく用いられる。

[0023] スルフィド化剤として、アルカリ金属水硫化物を用いる場合、アルカリ金属水酸化物を同時に使用することが特に好ましいが、この使用量はアルカリ

金属水硫化物 1 モルに対し 0.95 モル以上 1.20 モル以下が好ましく、1.00 モル以上 1.15 モル以下がより好ましく、1.005 モル以上 1.100 モル以下がさらに好ましい範囲として例示できる。なお、スルフィド化剤はいずれのタイミングで系内に導入しても問題ないが、後述する脱水操作を行う前に導入することが好ましい。

[0024] (3) ジハロゲン化芳香族化合物

本発明で用いられるジハロゲン化芳香族化合物とは、芳香環を有し、かつ、1 分子中にハロゲン原子を 2 個有し、かつ分子量が 1,000 以下の化合物のことである。具体例としては、p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジブロモベンゼン、m-ジブロモベンゼン、o-ジブロモベンゼン、1-ブロモ-4-クロロベンゼン、1-ブロモ-3-クロロベンゼンなどのジハロゲン化ベンゼン、および 1-メトキシ-2,5-ジクロロベンゼン、1-メチル-2,5-ジクロロベンゼン、1,4-ジメチル-2,5-ジクロロベンゼン、1,3-ジメチル-2,5-ジクロロベンゼン、3,5-ジクロロ安息香酸などのハロゲン以外の置換基をも含むジハロゲン化ベンゼン、および 1,4-ジクロロナフタレン、1,5-ジクロロナフタレン、4,4'-ジクロロビフェニル、4,4'-ジクロロジフェニルエーテル、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロジフェニルケトンなどのジハロゲン化芳香族化合物などが挙げられ、中でも、p-ジクロロベンゼンに代表される p-ジハロゲン化ベンゼンを主成分にするジハロゲン化芳香族化合物が好ましい。特に好ましくは、p-ジクロロベンゼンを 80~100 モル%含むものであり、さらに好ましくは 90~100 モル%含むものである。また、PAS 共重合体を製造するために異なる 2 種以上のジハロゲン化芳香族化合物を組み合わせることも可能である。

[0025] ジハロゲン化芳香族化合物の使用量は、スルフィド化剤のイオウ 1 モル当たり 0.1 モル以上 3 モル以下が好ましく、0.5 モル以上 2 モル以下がより好ましく、0.9 モル以上 1.2 モル以下がさらに好ましく例示できる。

ジハロゲン化芳香族化合物の使用量が上記の好ましい範囲では、PASの分子量を本発明の好ましい領域に制御しやすく、かつ、PAS中のクロロホルム抽出成分量の少ないPASを得ることができる。

[0026] なお、ジハロゲン化芳香族化合物はいずれのタイミングで系内に導入しても問題ないが、後述する脱水操作を行った後に導入することが好ましい。また、仕込み方法としては、一括で全量を仕込む方法だけでなく、段階的に導入する方法なども採用可能である。

[0027] (4) 有機極性溶媒

本発明では反応溶媒として有機極性溶媒を用いるが、中でも反応の安定性が高い有機アミド溶媒を用いるのが好ましい。具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドンなどのN-アルキルピロリドン類、N-メチル-ε-カプロラクタムなどのカプロラクタム類、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホキシドなどに代表されるアプロチック有機溶媒などが挙げられ、さらには、これらの混合物なども使用することができるが、中でもN-メチル-2-ピロリドンが好ましく用いられる。

[0028] 本発明における有機極性溶媒の使用量は、反応系の有機極性溶媒量が、スルフィド化剤のイオウ1モル当たり0.5モル以上10モル以下が好ましく、2モル以上8モル以下がより好ましい範囲として例示できる。有機極性溶媒量が上記好ましい範囲であると好ましくない反応が起こり難くなり、重合度が上がりやすい傾向がある。ここで反応系の有機極性溶媒量は、反応系内に導入した有機極性溶媒量から、反応系外に除去された有機極性溶媒量を差し引いた量である。なお、有機極性溶媒はいずれのタイミングで系内に導入しても問題ないが、後述する脱水操作を行った場合は有機極性溶媒の一部が系外へ飛散する傾向があるため、脱水操作前に、脱水に必要な最小限の量を導入しておき、脱水操作が完了した後に上記の好ましい使用量となるよう追

加で導入する方法が好ましく採用される。

[0029] (5) 水

本発明における水は、原料仕込み時に直接添加した水、仕込んだスルフィド化剤、ジハロゲン化芳香族化合物、有機極性溶媒に付随して導入された水、反応の過程で生成した水などを指し、反応開始時に系内に存在する水分量は、上記の合計から、脱水操作で系外に留去した水を差し引いたものとして定義する。本発明における水の存在は、スルフィド化剤の有機極性溶媒に対する溶解性を高めて反応促進に寄与する効果がある一方で、過剰な水分についてはスルフィド化剤の求核性を低下させて反応遅延させたり、系内圧を上昇させたりする影響があるため、系内に存在する水分量は、好ましい範囲に制御することが重要である。

[0030] 反応開始時に系内に存在する水分量の好ましい範囲は、下限として、スルフィド化剤のイオウ 1 モル当たり 0 モルに近いほど好ましいが、本発明を実施する上での実質的下限としてスルフィド化剤のイオウ 1 モル当たり 0.01 モル以上を例示できる。また、上限として、2.5 モル以下が好ましく、2.0 モル以下がより好ましく例示できる。反応開始時の水分量が上記した好ましい範囲では、反応速度が速く、副生成物を抑制できる傾向がある。さらに系内の圧力上昇が抑えられ、高耐圧設備の導入に関わるコストも低減できる傾向がある。

[0031] 本発明において、反応開始時の水分量が上記好ましい水分量を超える場合は、脱水操作により反応系内の水分量を減じる操作を行い、水分量を調整することが可能である。脱水操作を行う方法に特に制限はなく、仕込む原料についてあらかじめ脱水を行っておく方法や、スルフィド化剤、ジハロゲン化芳香族化合物、有機極性溶媒のいずれか 1 種、または 2 種以上の成分が未添加の状態の混合物に対して脱水を行う方法や、スルフィド化剤、ジハロゲン化芳香族化合物、有機極性溶媒を含む混合物を調製後に脱水を行う方法など、いずれの方法も採用することができるが、加熱により飛散しやすいジハロゲン化芳香族化合物の使用量を精密に制御する観点から、ジハロゲン化芳香

族化合物が未添加の状態の混合物について脱水操作を行う方法が好ましく採用される。この時、混合物を加熱する温度は、使用するスルフィド化剤と有機極性溶媒の組み合わせ、また、水分との比率などによっても多様に変化するため明確には指定できないが、下限として、 150°C 以上が例示でき、好ましくは 160°C 以上、より好ましくは 170°C 以上が例示できる。また、上限として、 250°C 以下が例示でき、好ましくは 230°C 以下が例示できる。脱水を行う際の加熱温度が上記した好ましい範囲では、仕込んだスルフィド化剤が硫化水素として系外に飛散するのを抑えつつ、効率的に脱水を行うことができる。また、脱水を行う際の圧力条件についても特に制限はなく、常圧、減圧、加圧のいずれの条件も採用できるが、より効率よく水分を留去するためには常圧または減圧下が好ましい。ここで常圧とは大気の状態近傍における圧力のことであり、約 25°C 近傍の温度、絶対圧で 101 kPa 近傍の大気圧条件のことである。また、系内雰囲気は非酸化性条件であることが望ましく、窒素、ヘリウム、およびアルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましく、特に、経済性および取扱いの容易さの観点からは窒素雰囲気下がより好ましい。

[0032] (6) ポリアリーレンスルフィドの製造方法

本発明では、少なくともスルフィド化剤、ジハロゲン化芳香族化合物、および有機極性溶媒を含む混合物を加熱し反応させてPASを生成し、このPASを生成する反応の終了後に以下の工程1、2、3および4を行ってPASを得ることが好ましい。

工程1：反応の終了時に得られた反応混合物から有機極性溶媒を留去させてPASを含む固形分を得る工程。

工程2：工程1に次いで、PASを含む固形分を水で洗浄する工程。

工程3：工程2に次いで、PASを有機溶媒で洗浄し、PAS中のクロロホルム抽出成分量を 1.7 重量%以下とする工程。

工程4：工程3に次いで、PAS 1 kg 当たり 0.2 L /分以上の流量で不活性ガスをフローしながら加熱して工程3で使用した有機溶媒を留去する工

程。

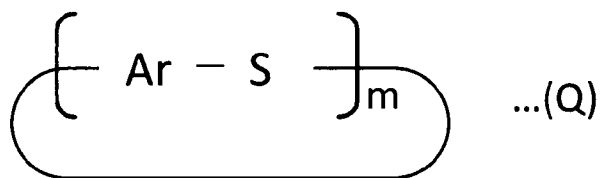
[0033] 以下、これらの詳細について説明する。

[0034] (6-1) クロロホルム抽出成分

本発明におけるクロロホルム抽出成分とは、主にPASに含まれるオリゴマー成分のことであり、環式PASと線状PASオリゴマーからなる成分である。なお、これら成分の比率には特に制限はない。

[0035] ここで、環式PASとは式-(Ar-S)-の繰り返し単位を主要構成単位とする環式化合物であり、好ましくは当該繰り返し単位を80モル%以上含有する下記一般式(Q)のごとき化合物である。

[0036] [化4]

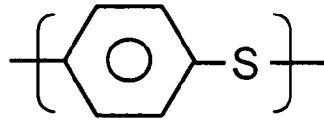


[0037] ここでArとしては、上記したPASの場合と同様、上記式(A)～式(L)などであらわされる単位を例示できるが、なかでも式(A)が特に好ましい。

[0038] なお、環式PASにおいては上記式(A)～式(L)などの繰り返し単位をランダムに含んでもよいし、ブロックで含んでもよく、それらの混合物のいずれかであってもよい。これらの代表的なものとして、環式ポリアリーレンスルフィド、環式ポリアリーレンスルフィドスルホン、環式ポリアリーレンスルフィドケトン、これらが含まれる環式ランダム共重合体、環式ブロック共重合体及びそれらの混合物などが例示できる。特に好ましい環式PASとしては、主要構成単位として下記式で表されるp-アリーレンスルフィド単位を80モル%以上、特に90モル%以上含有する環式ポリアリーレンスルフィド（以下、環式PASと略すこともある）が挙げられる。

[0039]

[化5]



[0040] 環式PASの上記（Q）式中の繰り返し数 m に特に制限は無いが、2～50が好ましく、3～40がより好ましく、4～30がさらに好ましい範囲として例示できる。また、環式PASは、単一の繰り返し数を有する単独化合物、異なる繰り返し数を有する環式PASの混合物のいずれでも良いが、異なる繰り返し数を有する環式PASの混合物が得られる場合が多い。

[0041] また、線状PASオリゴマーとは、式 $-(A_r-S)-$ の繰り返し単位を主要構成単位とする直鎖状オリゴマーであり、 A_r は前記の（A）ポリアリーレンスルフィドの項で示した構造と同様である。線状PASオリゴマーの主要構成単位の繰り返し数に制限は無いが、クロロホルムに抽出される成分としては、繰り返し数2～20が好ましく、繰り返し数2～10がより好ましい範囲として例示できる。また、線状PASオリゴマーは、単一の繰り返し数を有する単独化合物、異なる繰り返し数を有する線状PASオリゴマーの混合物のいずれでも良いが、異なる繰り返し数を有する線状PASオリゴマーの混合物が得られる場合が多い。

[0042] 本発明では、成形加工時に金型に付着・堆積するような比較的揮発性の低い（沸点の高い）オリゴマー成分を低減することで金型汚れの少ないPASを用ることが好ましいが、このようなオリゴマー成分はクロロホルム抽出成分とほぼ等しいことが確認されている。したがって、PAS中のクロロホルム抽出成分を除去して低減することが好ましい。このPAS中のクロロホルム抽出成分は少なければ少ないほど成形加工時の金型汚れが低減するが、PAS中のクロロホルム抽出成分量を1.7重量%以下まで低減すると、成形加工時の金型汚れが改善傾向となることを見出した。したがって本発明では、後述する工程3において、PASを有機溶媒で洗浄し、PAS中のクロロ

ホルム抽出成分量を 1.7 重量%以下まで低減することが好ましい。なお、PAS 中のクロロホルム抽出成分量の下限としては、金型汚れを低減する観点から少ないほど好ましいため、クロロホルム抽出成分が PAS 中に全く含まれない 0 重量%が最も好ましい。一方、上限としては、1.2 重量%以下が好ましく、1.0 重量%以下がより好ましい。PAS 中のクロロホルム抽出成分量が上記の好ましい範囲では、PAS を成形加工した際の金型汚れがより明確に改善される傾向がある。

[0043] ここで、本発明における PAS 中のクロロホルム抽出成分量は、PAS 10g を量り取ってクロロホルム 100g で 3 時間ソックスレー抽出を行い、この抽出液からクロロホルムを留去後に得られた成分の重量を測定し、仕込みポリマー重量に対する割合で算出する。

[0044] なお、本発明において、PAS 中のクロロホルム抽出成分量は、PAS 成形加工時の金型汚れを少なくする観点からは少ないほど好ましいと述べたが、一方で、PAS 中のクロロホルム抽出成分は種々の樹脂中に存在することで溶融時の溶融粘度を低下させる良流動化効果を示すことが知られているため、その効果を重視する場合は、ある程度の量のクロロホルム抽出成分が PAS 中に含まれていることを許容する場合もある。また、環式 PAS は、その環状であることから生じる特性に基づく高機能材料や機能材料への応用展開可能性、例えば包接能を有する化合物としての特性や、高分子量直鎖状高分子の合成のための有効なモノマーとして様々な活用方法が知られており、PAS から除去・回収したクロロホルム抽出成分は、不要物として廃棄するだけでなく、必要に応じて環式 PAS を分離回収して他の用途で活用することも可能であるため、その点で工業的に好ましい方法であると言える。

[0045] (6-2) PAS の生成

本発明では、少なくともスルフィド化剤、ジハロゲン化芳香族化合物、および有機極性溶媒を含む混合物を加熱し反応させて PAS を生成する。

[0046] 本発明で混合物を加熱して反応させる温度は、使用する原料の種類や量に依存するため一概に規定できないが、下限として、120℃以上が例示でき

、好ましくは180℃以上、より好ましくは220℃以上、さらに好ましくは240℃以上が例示できる。一方、上限として、350℃以下が例示でき、好ましくは320℃以下、より好ましくは310℃以下、さらに好ましくは300℃以下の範囲を例示できる。混合物を加熱して反応させる温度が上記好ましい範囲では、正常な物性を示すPASをより効率よく得ることができる。

[0047] ここで、混合物を加熱し反応させる温度が、混合物の常圧下における還流温度を超える場合、そのような温度で加熱する方法として、例えば、常圧を超える圧力で混合物を加熱する方法や、耐圧性容器に混合物を入れ、密閉して加熱する方法が例示できる。なお常圧とは、大気の標準状態近傍における圧力のことであり、大気の標準状態とは、約25℃の温度、絶対圧で101kPa近傍の大気圧条件のことである。また、還流温度とは、混合物の液体成分が沸騰と凝縮を繰り返している状態の温度である。また、本発明における反応は、一定の温度で行う反応、段階的に温度を上げていく多段階反応、あるいは連続的に温度を変化させていく形式の反応のいずれでもかまわない。

[0048] また、混合物を加熱して反応させる時間は、使用する原料の種類や量あるいは反応温度にも依存するので一概に規定できないが、下限として、0.5時間以上が好ましく、1時間以上がより好ましく例示できる。また、上限として、20時間以内が好ましく、10時間以内がより好ましく例示できる。混合物を加熱して反応させる時間が上記した好ましい範囲では、原料を十分に反応消費でき、より短時間で効率よくPASの製造を行うことができる。

[0049] また、反応系内の圧力は、混合物を構成する原料、組成、反応温度、および反応の進行度合いによっても変化するため一意的に規定することはできないが、本発明実施の好ましい形態においては、本発明の反応温度における圧力は、下限として、ゲージ圧で0.25MPa以上が好ましく、0.3MPa以上がより好ましく例示できる。また、上限として、5MPa以下が好ましく、3MPa以下がより好ましく、2MPa以下がさらに好ましく例示で

きる。反応系内の圧力が上記した好ましい範囲では、原料であるスルフィド化剤とジハロゲン化芳香族化合物が速やかに反応消費する傾向があり、また、高価な耐圧設備の使用を回避しやすい傾向がある。ここで、反応系内の圧力を上記した好ましい範囲とするため、反応開始前や反応中など随意の段階で、好ましくは反応を開始する前に、不活性ガスにより反応系内を加圧してもかまわない。なお、ここでゲージ圧とは大気圧を基準とした相対圧力のことであり、絶対圧から大気圧を差し引いた圧力差と同意である。

[0050] 本発明では、PASを生成するために、少なくともスルフィド化剤、ジハロゲン化芳香族化合物、および有機極性溶媒を含む混合物を加熱して反応させ、この反応終了後に、次いで後述する工程1を実施することが好ましい。本発明における「反応の終了」とは、仕込んだジハロゲン化芳香族化合物の転化率が97%以上になるまで反応させた状態を指す。このような転化率までジハロゲン化芳香族化合物を反応させた後に、次いで、後述する工程1を実施することで、得られるPAS中のクロロホルム抽出成分量を低減することができる。なお、本発明ではジハロゲン化芳香族化合物の転化率が97%以上となった時点で反応が終了したと見なすが、さらに反応を継続してジハロゲン化芳香族化合物の転化率をより高める方法も好ましく採用される。その場合、反応におけるジハロゲン化芳香族化合物の転化率のより好ましい範囲としては、下限として、98%以上がより好ましく、98.5%以上がさらに好ましく例示できる。一方、上限については、下記の計算式の都合上、100%を超えることもあり、使用したジハロゲン化芳香族化合物の量によって変化するため一概に規定できないが、使用したジハロゲン化芳香族化合物が全て転化した場合の転化率が好ましい上限と言える。ジハロゲン化芳香族化合物の転化率が上記した好ましい範囲にある場合、より一層、得られるPAS中のクロロホルム抽出成分量が低減する傾向がある。なお、本発明では、ガスクロマトグラフィーによって反応液中のジハロゲン化芳香族化合物の残存量を見積もり、仕込んだスルフィド化剤、または仕込んだジハロゲン化芳香族化合物の量との割合からジハロゲン化芳香族化合物の転化率を算出

する。計算式は以下の通りである。

(a) ジハロゲン化芳香族化合物をスルフィド化剤に対しモル比で過剰に使用した場合

$$\text{ジハロゲン化芳香族化合物の転化率 (\%)} = [\text{仕込んだジハロゲン化芳香族化合物の量 (モル)} - \text{ジハロゲン化芳香族化合物の残存量 (モル)}] / \text{仕込んだスルフィド化剤の量 (モル)} \times 100$$

(b) 上記 (a) 以外の場合

$$\text{ジハロゲン化芳香族化合物の転化率 (\%)} = [\text{仕込んだジハロゲン化芳香族化合物の量 (モル)} - \text{ジハロゲン化芳香族化合物の残存量 (モル)}] / \text{仕込んだジハロゲン化芳香族化合物の量 (モル)} \times 100$$

ここで、仕込んだスルフィド化剤の量とは、反応の開始時点で系内に存在したスルフィド化剤の量を指し、反応の開始前に脱水操作によって一部のスルフィド化剤が硫化水素として系外に除去された場合は、飛散した硫化水素のモル数を考慮した上で、反応の開始時点で系内に存在したスルフィド化剤の量を見積もる。

[0051] また、仕込んだジハロゲン化芳香族化合物の量とは、反応の開始時点で系内に存在したジハロゲン化芳香族化合物の量を指し、反応の開始前に脱水操作によって一部のジハロゲン化芳香族化合物が系外に除去された場合は、飛散したモル数を考慮した上で、反応の開始時点で系内に存在したジハロゲン化芳香族化合物の量を見積もる。

[0052] (6-3) 工程 1

本発明における工程 1 は、PAS を生成する反応で得られた反応混合物から有機極性溶媒を留去させて PAS を含む固形分を得る工程である。この操作で得られる固形物には、PAS だけでなく副生塩や未反応のスルフィド化剤などの水溶性物質も含まれる。この操作によって、有機極性溶媒を簡単に回収することができ、PAS 製造にかかるコストを抑制できる傾向がある。

[0053] 反応混合物から有機極性溶媒を留去させて PAS を含む固形分を得る方法に特に制限はないが、例えば、得られた反応混合物を有機極性溶媒の沸点以

上に加熱することで有機極性溶媒を留去させる方法や、容器下部に抜き出し口を備えた耐圧反応器を用いて密閉状態で反応混合物の加熱を行い、反応混合物を常圧における沸点以上に加熱された状態から容器下部の抜き出し口を開いて常圧もしくは減圧雰囲気中に反応混合物を抜き出すことで、有機極性溶媒を瞬時に気化させて留去する方法（フラッシュ法）などが例示できる。

[0054] 工程1で有機極性溶媒を留去する温度は、使用した有機極性溶媒の沸点以上であれば特に制限はないが、下限としては、200℃以上が好ましく、220℃以上がより好ましく、220℃を超える温度がさらに好ましく例示できる。一方、上限としては、250℃以下が好ましく、240℃以下がより好ましく例示できる。工程1で有機極性溶媒を留去する温度が上記の好ましい範囲では、比較的短時間で有機極性溶媒の留去が完了し、また、生成したPASの粒子どうしが融着することを防止でき、フラッシュ後に得られる固形分が大きな塊とならず、取り扱い易い粉粒状になりやすい傾向がある。さらに、得られるPAS粒子の比表面積が増大する傾向があり、この効果により、後述する工程3においてPASを有機溶媒で洗浄した場合に、PAS中のクロロホルム抽出成分量をより低減させやすい傾向がある。ここで、工程1で有機極性溶媒を留去する温度とは、容器の温度ではなく、内温を意味する。

[0055] 上述の反応混合物を有機極性溶媒の沸点以上に加熱することで有機極性溶媒を留去させる場合の圧力条件は、常圧、減圧、加圧のいずれの条件も採用できるが、減圧条件を採用することが好ましい。このような好ましい圧力条件では、有機極性溶媒の留去速度を速めることができ、また、有機極性溶媒と併せてオリゴマー成分やその他の揮発性不純物が除去される付加的な効果が得られる傾向がある。

[0056] また、上述したフラッシュ法を採用する場合も条件に特に制限はないが、好ましい条件として、通常250℃以上、0.8MPa以上の高温高压状態とした反応混合物を、約290℃、5kg/cm²以上20kg/cm²以下に調節した高温高压スチームを50kg/h以上5,000kg/h以

下の流速で通じた気流中へ放出する方法が例示できる。このときの反応混合物の供給速度は0.5 kg/h以上5,000 kg/h以下の範囲が好ましい。このような好ましい方法では、スチームに同伴させてオリゴマー成分やその他の揮発性不純物を効率よく除去できる傾向があり、また、フラッシュ後に得られる固形分が大きな塊とならず、取り扱い易い粉粒状になりやすい傾向がある。

[0057] また、フラッシュ法において反応混合物を抜き出す容器の温度は、使用した有機極性溶媒の常圧における沸点以上であれば特に制限はないが、下限としては、200℃以上が好ましく、220℃以上がより好ましく例示できる。一方、上限としては、250℃以下が好ましく、240℃以下がより好ましく例示できる。フラッシュ法において反応混合物を抜き出す容器の温度が上記の好ましい範囲では、比較的短時間で有機極性溶媒の留去が完了し、また、生成したPASの粒子どうしが融着することを防止でき、フラッシュ後に得られる固形分が大きな塊とならず、取り扱い易い粉粒状になりやすい傾向がある。さらに、得られるPAS粒子の比表面積が増大する傾向があり、この効果により、後述する工程3においてPASを有機溶媒で洗浄した場合に、PAS中のクロロホルム抽出成分量をより低減させやすい傾向がある。

[0058] 上述の通り、工程1では反応で得られた反応混合物から有機極性溶媒を留去させてPASを含む固形分を得るが、この操作の優れた点としては、有機極性溶媒の回収を低コストで実施できる点が挙げられる。得られた反応混合物中には、PASだけでなく副生塩や未反応のスルフィド化剤などの水溶性物質も含まれるため、PAS回収の過程では少なからず水洗を実施する必要があるが、その過程で生じる濾液には水、水溶性物質および有機極性溶媒の全てが混入する場合が多い。そのような濾液から蒸留操作などによって有機極性溶媒を回収する場合、水は蒸発潜熱が大きい物質であるため多大なコストがかかり、結果的にPAS製造コストが著しく増大する傾向がある。本発明では最初に有機極性溶媒の回収を行うことで上述の事態を回避できるため、PASを低コストで製造することが可能である。

[0059] (6-4) 工程2

本発明における工程2は、工程1に次いで、PASを含む固形分を水で洗浄し、水溶性物質を除去する工程である。工程1において有機極性溶媒を除去した後に得られた固形分には、PASだけでなく副生塩や未反応のスルフィド化剤などの水溶性物質が含まれるため、続く工程2において水洗浄することで、それらの水溶性物質を除去する。

[0060] PASを含む固形分を水で洗浄して水溶性物質を除去する方法に特に制限はないが、例えば、PASを含む固形分に水を加えてスラリー化した後に濾過や遠心分離などの操作によって固液分離し、固形分としてPASを分離回収することで、水溶性物質を濾液側に除去する方法や、PASを濾材上に敷き詰め、その上から水をかけ洗う方法などが例示できる。なお、上述のスラリー化操作においては、効率的に水溶性物質を除去する観点から、攪拌を行うことが好ましい。

[0061] PASを含む固形分を水で洗浄して水溶性物質を除去する際、PAS量に対する水量の浴比（重量浴比）に特に制限はないが、下限としては、PAS重量に対する浴比で1以上が例示でき、2以上が好ましく、3以上がより好ましく例示できる。一方、上限としては、PAS重量に対する浴比で100以下が例示でき、50以下が好ましく、20以下がより好ましく例示できる。PASを含む固形分を水で洗浄して水溶性物質を除去する際の浴比が上記の好ましい範囲では、効率よく水溶性物質を除去できる傾向がある。また、スラリー化後に濾過や遠心分離などの操作によって固液分離する場合、短時間で処理できる傾向がある。

[0062] PASを含む固形分を水で洗浄して水溶性物質を除去する際の温度（スラリー温度）に特に制限はないが、下限としては、0℃以上が例示でき、100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましく、170℃以上がさらに好ましく、180℃以上がより一層好ましく例示できる。一方、上限としては、250℃以下が例示でき、220℃以下が好ましく、200℃以下がより好ましく例示できる。PASを水で洗浄して水溶性物質を除去する際の温

度が上記の好ましい範囲では、装置の内圧が過度に上がりすぎることなく、PASの粒子内部に抱き込まれた水溶性物質についても効率よく抽出できる傾向がある。なお、水の沸点以上に温度を上げる方法に特に制限はないが、例えば、耐圧性容器にPASと水を入れてスラリー化し、密閉して加熱する方法が例示できる。

[0063] また、PASを含む固形分を水で洗浄して水溶性物質を除去する際の攪拌時間に特に制限はないが、下限として0.1分以上が例示でき、1分以上が好ましい。また、上限として3時間以下が例示でき、1時間以下が好ましい。PASを水で洗浄して水溶性物質を除去する際の攪拌時間が上記の好ましい範囲では、PASに含まれる水溶性物質を効率よく抽出できる傾向がある。

[0064] また、PASを含む固形分を水でスラリー化した後に濾過や遠心分離などの操作によって固液分離する際の固液分離装置内の温度にも特に制限はないが、下限としては、0℃以上が例示でき、20℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましい。一方、上限としては、100℃以下が例示できる。固液分離装置内の温度が上記の好ましい範囲では、常圧における水の沸点や融点に影響されることなく、簡便な装置を用いて固液分離操作を行うことができる。

[0065] また、PASを含む固形分を水で洗浄して水溶性物質を除去する操作の回数についても特に制限はないが、操作の回数が1回の場合、分離後に得られる固形分中の母液に由来して水溶性物質が残留しやすい傾向があるため、2回以上の洗浄操作を行うことが好ましく採用される。このように複数回の洗浄操作を行うことで、より一層水溶性物質を除去することが可能となる。

[0066] また、PASを含む固形分を水で洗浄して水溶性物質を除去する際の雰囲気は、大気下で実施して何ら問題ないが、末端基の分解や酸化を防止する観点では非酸化性条件で行うことが好ましい。この場合、窒素、ヘリウム、及びアルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましく、特に、経済性及び取扱いの容易さの観点からは窒素雰囲気下がより好ましい。

[0067] また、P A Sを含む固形分を水で洗浄する際、使用する水に酸を添加して洗浄する方法も、P A Sに含まれる金属含有量が低減する傾向があり、好ましく採用される。添加する酸は、P A Sを酸化・分解・劣化させる作用を示さないものであれば特に制限はなく、無機酸や有機酸のいずれも使用できる。この時、酸洗浄中のスラリーp Hが7未満となるような条件で酸洗浄を行うことが好ましく、無機酸および有機酸から選ばれる酸の種類、添加量を調整して制御する。添加する酸としては、例えば酢酸、塩酸、希硫酸、リン酸、珪酸、炭酸およびプロピル酸などが例示でき、これらの酸は単独で使用しても混合して使用しても良い。中でもコストの観点から酢酸や塩酸が好ましく用いられる。なお、酸を添加して水洗浄した後は、通常の水による洗浄を少なくとも1回以上追加で実施して、添加した酸がP A S中に残留しないようにすることが好ましい。

[0068] また、酸を添加してP A Sの水洗浄を行う際の雰囲気は、P A Sの末端基の分解や酸化を抑制するため、不活性雰囲気下とすることが望ましい。

[0069] また、工程2では、水による洗浄を経てP A Sが湿潤状態となるが、この後にP A Sの乾燥を実施することも可能である。水はP A S中のクロロホルム抽出成分の貧溶媒であるため、工程2でP A Sを乾燥しておくことで、続く工程3においてP A Sを有機溶媒で洗浄する際に、洗浄効果が増大しやすい傾向がある。なお、工程3で用いる有機溶媒が非水溶性である場合は、P A Sが乾燥状態であっても湿潤状態であっても洗浄効果が変わらない傾向があるため、必ずしも工程2においてP A Sの乾燥を行う必要はない。

[0070] 工程2においてP A Sを水で洗浄した後に乾燥を行う場合、乾燥温度が高すぎるとP A S粒子どうしが融着して比表面積が小さくなり、後述する工程3において十分な洗浄効果を発揮できない傾向がある。したがって、乾燥温度の下限としては70℃以上が好ましく、100℃以上がより好ましく、120℃以上がさらに好ましく例示できる。また上限としては170℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましく例示できる。P A Sの乾燥温度が上記の好ましい範囲では、乾燥後のP A Sの比表面積が大きくなり、後述する

工程 3 において十分に P A S 中のクロロホルム中の抽出成分を洗浄除去しやすい傾向がある。また、短時間で効率よく乾燥できる傾向がある。また、乾燥時の雰囲気は非酸化性条件であることが望ましく、窒素、ヘリウム、およびアルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましく、特に、経済性および取扱いの容易さの観点からは窒素雰囲気下がより好ましい。このような雰囲気下で P A S を乾燥することで、P A S の酸化による変性を防止できる傾向がある。

[0071] また、工程 2 において P A S を水で洗浄した後に乾燥する場合、その時間に特に制限はないが、下限として 0.5 時間以上が例示でき、1 時間以上が好ましく例示できる。また上限として 50 時間以下が例示でき、20 時間以下が好ましく、10 時間以下がより好ましく例示できる。P A S の乾燥時間が上記の好ましい範囲では、P A S を工業的に効率よく製造することができる。

[0072] ここで、工程 2 において P A S を水で洗浄した後に乾燥する場合、使用する乾燥機に特に制限はなく、一般的な真空乾燥機や熱風乾燥機を使用することができ、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置、流動層乾燥機などを使用することも可能である。なお、P A S を効率よく均一に乾燥させるという観点では、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を使用して乾燥することが好ましい。

[0073] (6-5) 工程 3

本発明における工程 3 は、工程 2 に次いで、P A S を有機溶媒で洗浄し、P A S 中のクロロホルム抽出成分量を 1.7 重量%以下とする工程である。好ましい方法で P A S 製造を行った場合、(特に、反応時に使用した有機極性溶媒量に影響を受ける傾向があるが、) 工程 2 を終了した時点で、P A S 中のクロロホルム抽出成分量は 2.0 重量%以上 5.0 重量%以下となる場合が多い。上述の通り、この P A S 中のクロロホルム抽出成分は P A S を成形加工する際の金型汚れの主な原因物質であることが確認されているため、工程 3 を実施して P A S 中のクロロホルム抽出成分の含有率を低減すること

で、成形加工時の金型汚れを低減することが可能となる。

[0074] 工程3では、PASを有機溶媒で洗浄することで、PAS中のクロロホルム抽出成分量を1.7重量%以下とすることが好ましい。PAS中のクロロホルム抽出成分量が1.7重量%を超える場合、PASを成形加工した際の金型汚れが明確に改善されず、本発明の効果が得られない。なお、PAS中のクロロホルム抽出成分量の下限としては、金型汚れを低減する観点から少ないほど好ましいため、クロロホルム抽出成分がPAS中に全く含まれない0重量%が最も好ましい。一方、上限としては、1.2重量%以下がより好ましく、0.9重量%以下がさらに好ましい。PAS中のクロロホルム抽出成分量が上記の好ましい範囲では、PASを成形加工した際の金型汚れがより明確に改善される傾向がある。

[0075] 工程3においてPASの洗浄に使用する有機溶媒としては、PAS中のクロロホルム抽出成分の溶解性が高い一方で、PASの溶解性が低く、かつPASを酸化・分解・劣化させる作用を示さないものであれば特に制限はなく、例えばN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルイミダゾリジノンなどのアミド系極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテルなどのエーテル系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、アセトニトリルなどのニトリル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、p-キシレンなどの脂肪族・芳香族炭化水

素系溶媒などが例示できるが、中でもN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、クロロホルム、1-クロロナフタレン、トルエン、p-キシレンはPAS中のクロロホルム抽出成分の溶解性が高い傾向があるため好ましく採用することができ、さらに、PASの重合溶媒としても使用される場合が多いN-メチル-2-ピロリドンが、入手容易性の観点から特に好ましく採用される。また、これら有機溶媒は、単独で使用してもよいが、2種類以上の混合溶媒として使用してもよい。

[0076] ここで、本発明におけるPAS中のクロロホルム抽出成分量は、以下の方法で測定する。まず、PAS 10 gを量り取ってクロロホルム 100 gで3時間ソックスレー抽出を行う。その抽出液からクロロホルムを留去した後の重量を測定し、仕込みポリマー重量に対する割合を求め、クロロホルム抽出成分量とする。

[0077] なお、後述する工程4は、不活性ガスをフローしながら加熱して工程3で使用した有機溶媒を留去する工程であるが、好ましい条件で工程4を実施する場合、この工程4の実施前後でPAS中のクロロホルム抽出成分量はほとんど変化しない。したがって、工程3実施後のPAS中のクロロホルム抽出成分量は、工程4実施後のPAS中のクロロホルム抽出成分量で評価するものとする。

[0078] また、工程3において、有機溶媒で洗浄する前のPASの水分含有量は30重量%以下であることが好ましい。水はPAS中のクロロホルム抽出成分の貧溶媒であるため、PASの水分含有量を低減しておくことでPASを有機溶媒で洗浄した際にクロロホルム抽出成分をより低減させやすい傾向がある。なお、工程3におけるPASの洗浄に使用する有機溶媒がクロロホルムやトルエンなどの非水溶性の有機溶媒である場合は、PASの水分含有量によらずに安定した洗浄効果が得られる傾向があるため、必ずしもPASの水分含有量を30重量%以下にする必要はないが、入手容易性の観点から特に好ましい洗浄溶媒であるN-メチル-2-ピロリドンが水溶性の有機溶媒である点を考慮すると、PAS中の水分量を低減しておくことはより好ましい

方法と言える。ここで、有機溶媒で洗浄する前のPASの水分含有量の下限としては、洗浄効果を高めるためには少ないほど好ましく、水分がPAS中に全く含まれない0重量%が最も好ましい。一方、上限としては、10重量%以下がより好ましく、5重量%以下がさらに好ましく、1重量%以下がより一層好ましく例示できる。工程3において、有機溶媒で洗浄する前のPASの水分含有量が上記の好ましい範囲では、水溶性の有機溶媒をPAS洗浄に使用する場合において、PAS中のクロロホルム抽出成分量をより低減しやすい傾向がある。なお、水分含有量を30重量%以下とする方法としては、先に述べたとおり、工程2の水による洗浄の後にPASの乾燥を実施する方法が挙げられる。

- [0079] ここで、本発明におけるPASの水分含有量測定は、日本工業規格JISK 7251に準拠し、カールフィッシャー法にて実施する。
- [0080] 一般に、粒子を溶媒で洗浄する操作においては、粒子の比表面積が大きいほど洗浄効率が增大する傾向があることが知られているが、工程3における洗浄においてもそのような傾向がある。具体的には、工程3において、有機溶媒で洗浄する前のPASの比表面積は、下限として $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく例示でき、 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がさらに好ましく例示できる。一方、上限として $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく例示できる。工程3において、有機溶媒で洗浄する前のPASの比表面積が上記の好ましい範囲では、PASを有機溶媒で洗浄した場合に、PAS中のクロロホルム抽出成分量をより低減させやすい傾向がある。
- [0081] なお、工程3において有機溶媒で洗浄する前のPASの比表面積は、上述の通り、工程1において反応混合物から有機極性溶媒を留去させる温度、および工程2においてPASを水で洗浄した後に乾燥する場合にはその乾燥温度などによって調整することができる。工程1において反応混合物から有機極性溶媒を留去させる温度の下限としては、 200°C 以上が好ましく、 220°C 以上がより好ましく例示できる。一方、上限としては、 250°C 以下が好ましく、 240°C 以下がより好ましく例示できる。工程1において反応混

合物から有機極性溶媒を留去させる温度が上記の好ましい範囲では、PASの粒子どうしが融着することを防止でき、工程3において有機溶媒で洗浄する前のPASの比表面積を上記した好ましい範囲に調整できる傾向がある。また、工程2において述べたとおり、PASを水で洗浄した後に乾燥する場合の乾燥温度は70℃以上170℃以下であることが好ましい。工程2においてPASを水で洗浄した後に乾燥する場合の乾燥温度が上記の好ましい範囲では、PASの粒子どうしが融着することを防止でき、工程3において有機溶媒で洗浄する前のPASの比表面積を上記した好ましい範囲に調整しやすい傾向がある。

[0082] ここで、PASの比表面積の測定方法は、PASを0.2gガラスセルに量り取り、室温で5時間減圧脱気した後、クリプトンガス吸着法により測定し、BET多点法による解析によって求める。

[0083] PASを有機溶媒で洗浄してPAS中のクロロホルム抽出成分を除去する方法に特に制限はないが、例えば、PASに有機溶媒を加えてスラリー化した後に濾過や遠心分離などの操作によって固液分離し、固形分としてPASを分離回収することで、PAS中のクロロホルム抽出成分を濾液側に除去する方法や、PASを濾材上に敷き詰め、その上から有機溶媒をかけ洗う方法などが例示できる。なお、上述のスラリー化操作においては、効率的にPAS中のクロロホルム抽出成分を除去する観点から、攪拌を行うことが好ましい。

[0084] PASを有機溶媒で洗浄してPAS中のクロロホルム抽出成分を除去する際、PAS量に対する有機溶媒量の浴比（重量浴比）に特に制限はないが、下限としては、PAS重量に対する浴比で1以上が例示でき、2以上が好ましく、3以上がより好ましく例示できる。一方、上限としては、PAS重量に対する浴比で100以下が例示でき、50以下が好ましく、20以下がより好ましく例示できる。PASを有機溶媒で洗浄してPAS中のクロロホルム抽出成分を除去する際の浴比が上記の好ましい範囲では、効率よくPAS中のクロロホルム抽出成分を除去できる傾向がある。また、スラリー化後に

濾過や遠心分離などの操作によって固液分離する場合、短時間で処理できる傾向がある。

[0085] P A S を有機溶媒で洗浄して P A S 中のクロロホルム抽出成分を除去する際の温度（スラリー温度）に特に制限はないが、下限としては、0℃以上が例示でき、20℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく例示できる。一方、上限としては、300℃以下が例示でき、250℃以下が好ましく、200℃以下がより好ましく、150℃以下がさらに好ましく例示できる。P A S を有機溶媒で洗浄して P A S 中のクロロホルム抽出成分を除去する際の温度が上記の好ましい範囲では、圧力が過度に上がりすぎることなく、P A S 中のクロロホルム抽出成分を効率よく抽出できる傾向がある。また、P A S を有機溶媒でスラリー化した後に濾過や遠心分離などの操作によって固液分離する際に、固液分離速度が上がり、効率よく処理できる傾向がある。なお、有機溶媒の沸点以上に温度を上げる方法に特に制限はないが、例えば、耐圧性容器に P A S と有機溶媒を入れてスラリー化し、密閉して加熱する方法が例示できる。

[0086] また、P A S を有機溶媒で洗浄して P A S 中のクロロホルム抽出成分を除去する際の攪拌時間に特に制限はないが、下限として0.1分以上が例示でき、1分以上が好ましく、5分以上がより好ましい。また、上限として3時間以下が例示でき、1時間以下が好ましく、30分以下がより好ましい。P A S を有機溶媒で洗浄して P A S 中のクロロホルム抽出成分を除去する際の攪拌時間が上記の好ましい範囲では、クロロホルム抽出成分を効率よく抽出できる傾向がある。

[0087] また、P A S を有機溶媒でスラリー化した後に濾過や遠心分離などの操作によって固液分離する際の固液分離装置内の温度にも特に制限はないが、下限としては、0℃以上が例示でき、20℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく例示できる。一方、上限としては、300℃以下が例示でき、250℃以下が好ましく、200℃以下がより好ましく、150℃以下がさらに好ましく例示できる。固液分離装置内の温度が上記の好ましい範囲では、

高価な耐圧設備を使用せず、簡便な装置を用いて固液分離操作を行うことができる。また、固液分離速度が上がり、効率よく処理できる傾向がある。

[0088] ここで、固液分離の具体的操作としては、濾過や遠心分離などの操作が挙げられるが、固液分離後に得られた固形分に含まれる母液の量を低減するため、固液分離後に固形分を加圧プレスする方法も好ましく採用される。このような操作を付加的に行うことで、固形分に含まれる母液の量が低減され、PASに含まれるPAS中のクロロホルム抽出成分をより低減しやすくなる傾向がある。

[0089] また、PASを有機溶媒で洗浄してPAS中のクロロホルム抽出成分を除去する操作の回数についても特に制限はないが、操作の回数が1回の場合、分離後に得られる固形分中の母液に由来してPAS中のクロロホルム抽出成分が残留しやすい傾向があるため、2回以上の洗浄操作を行うことが好ましく採用される。このように複数回の洗浄操作を行うことで、より一層クロロホルム抽出成分を除去することが可能となる。

[0090] また、PASを有機溶媒で洗浄してPAS中のクロロホルム抽出成分を除去する際の雰囲気は、大気下で実施して何ら問題ないが、末端基の分解や酸化を防止する観点では非酸化性条件で行うことが好ましい。この場合、窒素、ヘリウム、及びアルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましく、特に、経済性及び取扱いの容易さの観点からは窒素雰囲気下がより好ましい。

[0091] (6-6) 工程4

本発明における工程4は、工程3に次いで、PAS1kg当たり0.2L/分以上の流量で不活性ガスをフローしながら加熱して工程3で使用した有機溶媒を留去する工程である。この工程4を行うことにより、成形加工時の金型汚れが少なく、熔融流動性に優れ、かつカップリング剤との反応性が高いPASを得ることができる。

[0092] 工程4において、不活性ガスの流量がPAS1kg当たり0.2L/分より少ない条件で加熱して工程3で使用した有機溶媒を留去する場合、PASが熱変性しやすい傾向があり、PASとカップリング剤との反応性が低下し

て他の樹脂や無機フィラーと熔融混練して得られたコンパウンドの耐湿熱性が上がりにくい傾向がある。ここで、工程4において有機溶媒を留去する際の不活性ガスの流量の下限としては0.4 L/分以上が好ましく、0.8 L/分以上がより好ましく例示できる。また、上限としては50 L/分以下が好ましく、25 L/分以下がより好ましく例示できる。工程4において有機溶媒を留去する際の不活性ガスの流量が上記の好ましい範囲では、よりPASの熱変性を抑えることができ、他の樹脂や無機フィラーと熔融混練して得られたコンパウンドの耐湿熱性がより高まる傾向がある。

[0093] ここで、不活性ガスとは化学反応を起こさない安定な気体のことであり、窒素、ヘリウム、アルゴンが好ましく使用できるが、特に経済性及び取扱いの容易さの観点からは窒素を用いることがより好ましい。なお、工程4で有機溶媒を留去する装置内の酸素濃度は、不活性ガスをフローするため必然的に低濃度となる傾向があるが、装置内の酸素濃度の下限としては、PASの酸化を防止するために低ければ低いほど好ましく、酸素が装置内に全く含まれない0体積%が最も好ましい。一方、上限としては、1体積%以下が好ましく、0.1体積%以下がより好ましく、0.01体積%以下がさらに好ましく例示できる。工程4で有機溶媒を留去する装置内の酸素濃度が上記の好ましい範囲では、PASの酸化による変性をより防止できる傾向がある。

[0094] なお、工程4において有機溶媒を留去する装置内の圧力に特に制限はなく、常圧、減圧、加圧のいずれの条件も採用できるが、減圧、加圧条件を採用するためには当該圧力環境に耐える高価な設備の導入が必要となるため、より経済的にPASを製造する観点から常圧下が好ましい。ここで常圧とは大気の標準状態近傍における圧力のことであり、約25℃近傍の温度、絶対圧で101 kPa近傍の大気圧条件のことである。

[0095] また、工程4において、有機溶媒を留去する温度に特に制限はないが、下限として70℃以上が例示でき、100℃以上が好ましく、120℃以上がより好ましく例示できる。また上限として250℃以下が好ましく、230℃以下がより好ましく例示できる。PASの乾燥温度が上記の好ましい範囲

では、PASを融着させることなく短時間で効率よく乾燥できる傾向がある。

[0096] また、工程4において有機溶媒を留去する時間に特に制限はないが、下限として0.1時間以上が例示でき、1時間以上が好ましく例示できる。また上限として50時間以下が例示でき、20時間以下が好ましく、10時間以下がより好ましく例示できる。PASの乾燥時間が上記の好ましい範囲では、PASの熱変性を抑えつつ工業的に効率よく製造することができる。

[0097] ここで、工程4において有機溶媒を留去するために使用する乾燥機に特に制限はなく、一般的な真空乾燥機や熱風乾燥機を使用することができ、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置、流動層乾燥機などを使用することも可能である。なお、PASを効率よく均一に乾燥させるという観点では、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を使用して乾燥することが好ましい。

[0098] また、工程3において洗浄に使用した有機溶媒の沸点が高い場合、工程4において有機溶媒を留去する処理が高温かつ長時間化する傾向があるため、これを軽減する目的で、工程4を実施する前に、PASに含まれる有機溶媒をより沸点の低い別の溶媒に置換してから乾燥する方法も好ましく採用される。ここで、置換する溶媒は、洗浄に用いた溶媒と混和する溶媒であれば特に制限はないが、安価に入手でき、かつ比較的低い沸点を有する観点から、水やアセトンが好ましく採用される場合が多い。PASに含まれる有機溶媒をより沸点の低い別の溶媒に置換する方法としては、PASに置換用の溶媒を加えてスラリー化した後に濾過や遠心分離などの操作によって固液分離する方法や、PASを濾材上に敷き詰め、その上から置換用の溶媒をかけ洗う方法などが例示できる。この操作は、1回実施するだけでも効果は得られるが、2回以上実施して溶媒置換をより進行させることで、乾燥処理をより低温、短時間化しやすい傾向がある。

[0099] なお、本発明における工程4は、不活性ガスをフローしながら加熱して工程3で使用した有機溶媒を留去する工程であるが、好ましい条件で工程4を実施する場合、この工程4の実施前後でPAS中のクロロホルム抽出成分量

はほとんど変化しない。したがって、工程3実施後のPAS中のクロロホルム抽出成分量は、工程4実施後のPAS中のクロロホルム抽出成分量で評価することが可能である。

[0100] (7) その他の後処理

かくして得られたPASは成形加工時の金型汚れが十分に少ないPASとなっているが、金型汚れをより一層低減させるために、工程4の実施後に得られたPASに対し、付加的に熱処理（キュアリング）を行い、架橋構造を有する（A）ポリアリーレンスルフィドとすることも好ましく例示できる。

[0101] この工程4の実施後に得られたPASに対し、付加的に熱処理を行う温度に特に制限はないが、下限として150℃以上が例示でき、160℃以上が好ましく例示できる。また、上限として270℃以下が例示でき、260℃以下が好ましく例示できる。PASの熱処理を行う温度が上記の好ましい範囲では、PASを過度に熱変性させることなく、PASの成形加工時に発生する金型汚れをより一層低減できると共に、機械強度も向上し易くなる。また、PASを融着させることなく均一に熱処理しやすい傾向がある。

[0102] また、工程4の実施後に得られたPASに対し、付加的に熱処理を行う時間に特に制限はないが、下限として0.2時間以上が例示でき、0.3時間以上が好ましく例示できる。また、上限として50時間以下が例示でき、20時間以下が好ましく、10時間以下がより好ましく、6時間以下がさらに好ましく例示できる。PASの熱処理を行う時間が上記の好ましい範囲では、PASを過度に熱変性させることなく、PASの成形加工時に発生する金型汚れをより一層低減できると共に、機械強度も向上し易くなる。

[0103] ここで、工程4の実施後に得られたPASに対し、付加的に熱処理を行う場合、使用する装置に特に制限はなく、一般的な真空乾燥機や熱風乾燥機を使用することができ、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置、流動層乾燥機などを使用することも可能である。なお、PASを効率よく均一に熱処理するという観点では、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を使用して熱処理することが好ましい。また、工程4の実施後に得られたPASに対し、付加的

に熱処理を行う際の雰囲気は、末端基の分解や酸化を防止する観点では非酸化性条件で熱処理することが好ましいが、この熱処理はPASの溶融粘度を高める目的で行う場合もあり、その場合はある程度の酸素を含有する雰囲気下で熱処理する場合もある。この場合の酸素濃度としては、下限として0.5体積%以上が例示でき、1体積%以上が好ましく例示できる。一方、上限として50体積%以下が例示でき、25体積%以下が好ましく、15体積%以下がさらに好ましく例示できる。PASの熱処理を行う際の雰囲気中酸素濃度が上記の好ましい範囲では、PASを過度に熱変性させることなく、PASの溶融粘度を所望の粘度に制御しやすい傾向がある。また、工程4の実施後に得られたPASに対し、付加的に熱処理を行う際の気流は、効率よく熱処理を進める観点から、ある程度の流速で気流を流すことが好ましい。この流速としては、下限として樹脂1kgに対し0.1L/分以上が例示できる。一方、上限として樹脂1kgに対し50L/分以下が例示でき、30L/分以下が好ましく、15L/分以下がより好ましく例示できる。PASの熱処理を行う際の気流の流速が上記の好ましい範囲では、PASを効率よく熱処理できる傾向がある。

- [0104] 好ましい架橋構造を有するPASの指標としては、250℃で20倍重量の1-クロロナフタレンに5分間かけて溶解させ、ポアサイズ1 μ mのPTFEメンブランフィルターで熱時加圧濾過した際の残渣量が4.0重量%以下であることを例示できる。本発明において用いる(A)PASは、前記残渣量が4.0重量%以下であることが好ましい。前記残渣量が4.0重量%以下であると、PASの熱酸化架橋が適度に進行し、樹脂中のゲル化物の増加を防ぐことができる。PASの熱酸化架橋を適度に進行させることで、PASの引張伸びや衝撃強度の低下を防ぐ他、溶融粘度上昇を抑制して溶融成形加工性を優れたレベルに維持できる。残渣量のより好ましい上限としては3.0重量%以下が例示でき、2.0重量%以下であることがさらに好ましい。残渣量の下限としては特に限定されないが、0.5重量%以上が好ましく例示できる。

[0105] なお、上記残渣量は、PASを約80 μ m厚にプレスフィルム化したものを試料とし、高温濾過装置および空圧キャップと採集ロートを具備したSUS試験管を用いて測定されるものである。具体的には、まずSUS試験管にポアサイズ1 μ mのメンブランフィルターをセットした後、約80 μ m厚にプレスフィルム化したPASおよび20倍重量の1-クロロナフタレンを秤量して密閉する。これを250℃の高温濾過装置にセットして5分間加熱振とうする。次いで空圧キャップに空気を含んだ注射器を接続してから注射器のピストンを押し出し、空圧による熱時濾過を行う。残渣量の具体的な定量方法としては、濾過前のメンブランフィルターと濾過後に150℃で1時間真空乾燥したメンブランフィルターの重量差より求める。本発明で用いられるPASの残渣量を4.0重量%以下に制御する方法は、処理温度を160～220℃、酸素体積濃度を2体積%以上25体積%以下、処理時間を0.2～20時間に設定しPASを適度に熱酸化処理することが好ましく例示される。この酸化処理の条件であると適度な酸化架橋が進み、PASの残渣量を4.0重量%以下とすることができる。

[0106] (8) 本発明で使用するPASの特性

本発明で使用するPASは、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）の一種であるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により分子量を測定すると、分子量分布が従来のPASには見られない特徴的な形状を示すことがわかっている。具体的には、分子量分布曲線における分子量1000から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量4,000における累積積分値が48以上53以下となるような分子量分布の形状を示す。例えば、いわゆるクエンチ法によるPASの製造方法では、PASを重合後にPAS粒子析出前に系内に注水してから徐冷することでPAS粒子径を大きく成長させる操作を行うが、このような処理を行うとPAS粒子が多孔質化しやすく、有機溶媒で洗浄することで金型汚れの原因物質には該当しないオリゴマー成分まで必要以上に洗浄除去される傾向がある。このクエンチ法によって得られたPASは、分子量分布曲線における分子量100から

10,000までの累積積分値を100とした時の分子量4,000における累積積分値が48未満となるような分子量分布の形状を示し、成形加工時の金型汚れは少ないが熔融流動性が低く、成形加工性が低い材料となる傾向がある。一方で、いわゆるフラッシュ法によるPASの製造方法では、PASを重合後に高温状態の反応系を常圧あるいは減圧下の容器にフラッシュして重合溶媒を留去するが、この方法の最大の利点は安価にPASを製造できる点にあると広く認識されており、付加的なコストをかけて有機溶媒による洗浄操作を行う着想はない。このフラッシュ法によって得られたPASは、分子量分布曲線における分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量4,000における累積積分値が53より大きくなるような分子量分布の形状を示し、熔融流動性は高いが、成形加工時の金型汚れが多い材料となる傾向がある。上記した従来のPASに対し、本発明で使用するPASは成形加工時の金型汚れが少ない点と、熔融流動性が高い点を両立する材料となっており、より成形加工性に優れた材料であると言える。ここで、本発明におけるPASの熔融流動性評価は、ASTM-D1238-70に準拠してメルトフローレート（10分当たりの樹脂吐出量）を測定し、その値を比較することで行う。

[0107] また、本発明で使用するPASは、PASのメルトフローレートをMFR1とし、PASとエポキシシランカップリング剤とを重量比100：1で混合して315.5℃で5分間加熱後のメルトフローレートをMFR2とした場合に、 $MFR2/MFR1$ で表す変化率が0.085以下となる必要がある。これは、PASとエポキシシランカップリング剤が反応して熔融粘度が増大することを意味しており、この変化率が小さいほど熔融粘度が増大することを意味する。 $MFR2/MFR1$ で表す変化率が0.085を超える場合、他の樹脂や無機フィラーと熔融混練してコンパウンドした場合に、機械強度や耐加水分解性に劣る問題がある。このようなPASを得るためには、本発明の工程4においてPAS1kg当たり0.2L/分以上の流量で不活性ガスをフローしながら加熱して工程3で使用した有機溶媒を留去すれば良

い。このようにエポキシシランカップリング剤と反応して溶融粘度が大きく増大するPASは、他の樹脂や無機フィラーと溶融混練してコンパウンドとした場合に機械強度や耐湿熱性が向上する傾向があり、耐湿熱性が要求される用途において好ましく用いることができる。ここで、 $MFR2/MFR1$ で表す変化率の下限に特に制限はないが、0.0001以上が例示でき、0.001以上が好ましく0.002以上がより好ましく例示できる。また、上限としては上記のとおり0.085以下とするものであり、0.080以下が好ましく、0.070以下がより好ましく、0.060以下がさらに好ましく例示できる。 $MFR2/MFR1$ で表す変化率が上記の好ましい範囲では、PASを他の樹脂や無機フィラーと溶融混練してコンパウンドとした場合に、機械強度や耐湿熱性がより向上する傾向があり、耐湿熱性が要求される用途において特に好ましく用いることができる。ここで、本発明における $MFR2/MFR1$ で表す変化率は、まずASTM-D1238-70に準拠してPASのメルトフローレートを測定してMFR1を求め、次いでPAS 1gと2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(信越シリコン製KBM-303) 0.01gを乳鉢と乳棒を用いて混合した混合物についてメルトフローレートを測定してMFR2を求め、 $MFR2/MFR1$ を算出する。

[0108] また、本発明で使用するPASは、降温結晶化温度が210℃以上250℃以下となる傾向がある。本発明で使用するPASは一般的なPASと比較して結晶性が高い傾向があるため、樹脂の射出成形用途では特に好ましく用いることができる。一般に、射出成形では、溶融状態から冷却・固化する過程で降温結晶化温度域における降温速度が遅いほど結晶化が促進されることが知られており、結晶性の低い樹脂は、冷却速度が速くならないように金型温度を高め設定することが多いが、本発明の方法で得られたPASは結晶性が高い傾向があるため、比較的低い金型温度でも結晶化が十分進行し、効率よくPASを成形加工することが可能である。本発明の好ましい方法で得られたPASの降温結晶化温度は重合条件や洗浄条件によって変動するが、

下限としては210℃以上となる傾向があり、215℃以上となる傾向がより大きい。また、上限としては250℃以下となる傾向があり、240℃以下となる傾向がより大きい。

[0109] (B) ガラス繊維

本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、(A) ポリアリーレンスルフィド100重量部に対して、少なくとも、(B) ガラス繊維を10～200重量部配合してなる。より好ましい(B) ガラス繊維の配合量の下限としては、30重量部以上が好ましく、50重量部以上がより高い強度を得る観点から好ましい。(B) ガラス繊維の配合量の上限としては、150重量部以下が好ましく、130重量部以下が脆化を抑制する観点から好ましい。

[0110] 本発明に用いる(B) ガラス繊維は、収束剤又は表面処理剤で処理されていることが好ましい。収束剤又は表面処理剤としては、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物およびチタネート系化合物等の官能性化合物が挙げられ、エポキシ含有量の多いエポキシ系化合物が強化繊維の耐湿熱性向上の観点から特に好ましい。

[0111] 本発明に用いる(B) ガラス繊維の断面形状について特に制限はないが、一般的な丸系その他、成形品のそりが改善される点で、扁平形、まゆ形、長円形、楕円形、半円若しくは円弧形、矩形又はこれらの類似形状の断面形状が好ましく例示でき、特に扁平形の断面形状であることがより好ましい。

[0112] 本発明に用いる(B) ガラス繊維の断面形状が丸形のガラス繊維（以下、丸形ガラス繊維と略す場合がある）の繊維径は、直径4 μm 以上が好ましく、7 μm 以上がより好ましく、10 μm 以上であることが更に好ましい。繊維径が上記好ましい範囲の場合、熔融混練時にガラス繊維が折損し易くなることはない。繊維径の上限としては、25 μm 以下が好ましく、20 μm 以下がより好ましく、15 μm 以下が更に好ましい。この繊維径が細くなるに従い、単位重量当たりのガラス繊維の本数が多くなり、補強効果が大きくなるため好ましい。

[0113] また、本発明において（Ｂ）ガラス繊維は、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物中で開繊していることが好ましい。ここで、開繊している状態とは、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物中の（Ｂ）ガラス繊維が単繊維にまで開繊している状態をいい、具体的には、観察した強化繊維の中で１０本以上束になった強化繊維の本数が、強化繊維の総本数の４０％以下であることを意味する。

[0114] 本発明において（Ｂ）ガラス繊維の断面形状が丸形のガラス繊維は、例えば、日本電気硝子（株）からＴ－７６０Ｈという商品名で入手できる。

[0115] 本発明の（Ｂ）ガラス繊維は、その断面形状が扁平形状を有するガラス繊維（以下、扁平ガラス繊維と略す場合がある）であってもよい。扁平ガラス繊維としては、長さ方向に垂直な断面において、長径（断面の最長の直線距離）と短径（長径と直角方向の最長の直線距離）の比（以下、扁平率と呼ぶことがある）が１．３～１０のガラス繊維が好ましく、より好ましくは１．５～５、さらに好ましくは１．５～４である。

[0116] 上記長径と短径の比が１．３以上であることで変形に対する効果が得られ、また製品の製造の観点から１０以下であることが好ましい。また、ガラス繊維は比重を小さくする等の目的の為には中空繊維の使用も可能である。

[0117] 本発明に用いる扁平ガラス繊維の断面積は、 $2 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$ が好ましい。より好ましくは $8 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$ 、さらに好ましくは $8 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-4} \text{ mm}^2$ である。扁平ガラス繊維の断面積が上記好ましい範囲であると、十分な補強効果が得られる一方、取り扱いも容易となる。

[0118] 扁平ガラス繊維の長さは任意であるが、成形品の機械的性質と変形との兼ね合いにより、成形品の変形量を小さくするためには短い方が好ましいが、機械的強度の面からは平均繊維長が少なくとも $30 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、要求される性能に応じて適宜選択される。通常は $50 \sim 1,000 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0119] 断面が扁平形状の（Ｂ）ガラス繊維の市販品としては、例えば、日東紡（

株) からCSG3PA-830が入手できる。また、日本電気硝子(株) からT-760FGFという商品名で入手できる。

[0120] (C) 非繊維状の無機フィラー

本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、(A) ポリアリーレンスルフィド100重量部に対して、(C) 非繊維状の無機フィラーを10～250重量部配合することも好ましい態様として挙げられる。より好ましい(C) 非繊維状の無機フィラーの配合量の下限としては、30重量部以上が例示でき、50重量部以上が寸法安定性向上の観点から好ましい。(C) 非繊維状の無機フィラーの配合量の上限としては、200重量以下が好ましく、脆化を抑制する観点からは150重量部以下を好ましく例示できる。

[0121] (C) 非繊維状の無機フィラーとしては、フラーレン、タルク、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、マイカ、カオリン、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、アルミナシリケートなどの珪酸塩、酸化珪素、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラス粉、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、カーボンブラックおよびシリカ、黒鉛などが用いられ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら無機フィラーを2種類以上併用することも可能である。また、これらの無機フィラーをイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物およびエポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用してもよい。中でも、高配合しても比較的PAS中に良分散しやすい炭酸カルシウムが好ましく例示できる。

[0122] (D) 官能基を有する有機シランカップリング剤

本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、(A) ポリアリーレンスルフィド100重量部に対して、機械的強度、靱性などの向上を目的に、(D) エポキシ基、アミノ基、およびイソシアネート基からなる群から選ば

れる少なくとも1種の官能基を有する有機シランカップリング剤（以下、（D）官能基を有する有機シランカップリング剤と略す場合がある。）を0.1～10重量部配合することも好ましい態様として挙げられる。（D）官能基を有する有機シランカップリング剤を添加することで、機械的強度、靱性などの向上が可能になる。より好ましい（D）官能基を有する有機シランカップリング剤の配合量の下限としては、0.2重量部以上が例示でき、十分な機械強度向上効果を得る観点からは0.4重量部以上がさらに好ましく例示できる。（D）官能基を有する有機シランカップリング剤の配合量の上限としては、5重量部以下がより好ましく、過度な増粘を抑制する観点からは2重量部以下がさらに好ましく例示できる。

[0123] かかる（D）官能基を有する有機シランカップリング剤の具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリクロロシランなどのイソシアネート基含有アルコキシシラン化合物、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。エポキシ基を有する有機シランカップリング剤の中では、より優れた機械強度、耐湿熱性が発現する観点から、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランがより好ましい。（D）官能基を有する有機シランカップリング剤の官能基を比較すると、アミノ基およびイソシアネート基から選択される少なくともい

ずれかを有する有機シランカップリング剤の方が、エポキシ基を有する有機シランカップリング剤と比較して優れた機械強度、耐湿熱性が発現する観点から好ましく例示できる。(D) 官能基を有する有機シランカップリング剤は、エポキシ基を有する2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを除くことが好ましい。

[0124] 本発明のPAS樹脂組成物の製造方法には特に制限はないが、各原料を混合して、単軸あるいは二軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダーおよびミキシングロールなど通常公知の溶融混合機に供給して混練する方法などを代表例として挙げることができる。

[0125] なかでも、スクリー長さLとスクリー直径Dの比 L/D が10以上100以下である二軸押出機を用いて溶融混練する方法が好適である。 L/D は20以上100以下がより好適であり、30以上100以下が更に好適である。

[0126] このようにして得られるPAS樹脂組成物は、機械強度が改善されると共に、溶融時のガス発生量が少なく成形加工性に優れる樹脂組成物である。具体的に、本発明のPAS樹脂組成物の好ましい加熱減量としては、0.35重量%以下であり、0.30重量%以下がより好ましく、0.25重量%以下であることが更に好ましい。なお、加熱減量は、あらかじめ330℃で3時間加熱したアルミカップに本発明のPAS組成物ペレット10gを秤量し、320℃の熱風乾燥機で2時間加熱した後、乾燥剤入りのデシケーター内に取り出し冷却してから重量を秤量し、加熱前の重量に対する減量値の重量百分率として計算した。

[0127] 本発明のPAS樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形、トランスファー成形など各種成形に供することが可能であるが、特に射出成形用途に適している。

[0128] 本発明のPAS樹脂組成物は、機械強度や耐湿熱性に優れることから、水を主成分とする流体が流れる流体配管部品として特に有用に用いられる。なお、水を主成分とする流体とは、水を30重量%以上含有する液体であって

、室温の水、室温から100℃までの熱せられた湯の他、ロングライフクーラントと呼ばれる自動車用冷却水の主成分であるエチレングリコールを30重量%以上の水で希釈した冷却水などが例示できる。より具体的な配管部品としては、自動車冷却水や、給湯器内の温水などが流れる継手、弁、サーボ、センサー、パイプ、ポンプなどが挙げられる。配管部品に流れる液体は、水を主成分にアルコール類、グリコール類、グリセリンなどを含む不凍液でもよく、その種類、および濃度は特に限定されない。

[0129] その他に本発明のPAS樹脂組成物からなる成形品の適用可能な用途としては、例えばセンサー、LEDランプ、民生用コネクター、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント基板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、半導体、液晶、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク（登録商標）・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品への適用も可能である。その他、オフィスコンピューター関連部品、電話器関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品：顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品；バルブオルタネーターターミナル、オルタネーターコネクター、ICレギュレーター、ライトディヤー用ポテンシオメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー

、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアフローメーター、ブレーキパッド摩耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンベイン、ワイパーモーター関係部品、デュートリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウォッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクター、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、車速センサー、ケーブルライナーなどの自動車・車両関連部品など各種用途が例示できる。

[0130] とりわけ、本発明の樹脂組成物からなる成形品は、トイレ関連部品、給湯器関連部品、風呂関連部品、ポンプ関連部品、および水道メーター関連部品などの水廻り用配管部品に適している。具体的には、水道蛇口コマ、混合水栓、混合弁、ポンプ部品、パイプジョイント、継手類（エルボ、チーズ、ソケットなど）、水量調節弁、減圧弁、逃がし弁、電磁弁、三方弁、サーモバルブ、湯温センサー、水量センサー、浴槽用アダプタ、および水道メーターハウジングなどが挙げられる。

実施例

[0131] 以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。

[0132] [参考例で製造したPASの評価方法]

（１）分子量測定および分子量分布形状の評価方法

PASの分子量測定は、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）の一種であるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により実施した。測定試料は、PAS 5 mg に 1-クロロナフタレン 5 g を加えて 250℃ に加熱して溶解させ、この溶液を室温まで冷却してスラリー状とし、メンブ

レンフィルター（孔径0.1 μm ）でろ過することで調製した。調製した試料を下記条件でGPC測定し、ポリスチレン換算で数平均分子量（ M_n ）と重量平均分子量（ M_w ）を算出した。

装置：（株）センシュウ科学製 SSC-7110

カラム名：Shodex UT806M $\times$ 2

溶離液：1-クロロナフタレン

検出器：示差屈折率検出器

カラム温度：210 $^{\circ}\text{C}$

プレ恒温槽温度：250 $^{\circ}\text{C}$

ポンプ恒温槽温度：50 $^{\circ}\text{C}$

検出器温度：210 $^{\circ}\text{C}$

流量：1.0 mL/分

試料注入量：300 μL 。

[0133] PASの分子量分布形状の評価は、上記GPC測定によって得られたクロマトグラムの濃度分率を順次積算し、横軸に分子量（対数値）、縦軸に濃度分率の積算値をプロットし、まず積分分子量分布曲線を作成し、この積分分子量分布曲線の横軸の分子量値が100から10,000の範囲を切り出し、分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量100から4,000までの累積積分値を算出し、この値を分子量分布形状とした。

[0134] （2）メルトフローレート（MFR）

PASの溶融流動性評価は、ASTM-D1238-70に準拠してメルトフローレート（10分当たりの樹脂吐出量：g/10min）を測定し、その値を比較することで行った。

装置：（株）東洋精機製作所製メルトインデクサー（長さ8.0mm、穴直径2.095mmのオリフィス使用）

荷重：5,000g

サンプル量：7g

温度：315.5℃（溶融時間5分間）。

[0135] (3) MFR2/MFR1で表す変化率

PASのメルトフローレートをMFR1とし、PASとエポキシシランカップリング剤とを重量比100:1で混合して315.5℃で5分間加熱後のメルトフローレートをMFR2とした場合に、MFR2/MFR1で表す変化率は、まずASTM-D1238-70に準拠してPASのメルトフローレートを測定してMFR1を求め、次いでPAS1gと2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製KBM-303）0.01gを乳鉢と乳棒を用いて混合した混合物について315.5℃で5分間加熱してメルトフローレートを測定してMFR2を求め、MFR2/MFR1を算出した。

[0136] (4) 残渣量

空圧キャップと採集ロートを具備した（株）センシュエ科学製のSUS試験管に、予め秤量しておいたポアサイズ1μmのPTFEメンブランフィルターをセットし、約80μm厚にプレスフィルム化したPAS100mgおよび1-クロロナフタレン2gを計り入れてから密閉した。これを（株）センシュエ科学製の高温濾過装置SSC-9300に挿入し、250℃で5分間加熱振とうしてPASを1-クロロナフタレンに溶解した。空気を含んだ20mLの注射器を空圧キャップに接続した後、ピストンを押出して溶液をメンブランフィルターで濾過した。メンブランフィルターを取り出し、150℃で1時間真空乾燥してから秤量した。濾過前後のメンブランフィルター重量の差を残渣量（重量%）とした。

[0137] (A) PAS

[参考例1] PAS:A1の調製

攪拌機と底部に抜き出しバルブを備えたオートクレーブに蒸留用装置とアルカリトラップを接続し、48.3%水酸化ナトリウム水溶液11.6kg（100モル）、48.9%水酸化ナトリウム水溶液8.25kg（101モル）、N-メチル-2-ピロリドン16.4kg（165モル）、酢酸ナ

トリウム 1.56 kg (19.0 モル) を仕込み、反応容器内を十分に窒素置換した。

[0138] オートクレーブ内に窒素を通じて 60 rpm で攪拌しながら 237℃ まで 3 時間かけて徐々に加熱して脱液を行い、留出液 12 kg を得た。この留出液をガスクロマトグラフィーで分析したところ留出液の組成は水 10.2 kg、N-メチル-2-ピロリドンが 1.8 kg であり、この段階では反応系内に水は 20 g (1 モル) 残存しており、N-メチル-2-ピロリドンは 14.6 kg 残存していることがわかった。なお、脱水操作を通して反応系から飛散した硫化水素は 0.675 モルであった。

[0139] 次に、オートクレーブを 170℃ 以下まで冷却した後、p-ジクロロベンゼン 15 kg (101.8 モル)、N-メチル-2-ピロリドン 14.6 kg (147 モル) を仕込み、再度反応容器内を十分に窒素置換し、密封した。これにより、混合物中のジハロゲン化芳香族化合物の使用量は、スルフィド化剤のイオウ 1 モル当たり 102.5 モルとなった。なお、仕込み操作によって内温は 130℃ まで低下した。

[0140] 続いて、250 rpm で攪拌しながら 130℃ から 275℃ まで約 2 時間かけて反応容器内を昇温し、さらに 275℃ で 70 分間保持して反応させた。系内の圧力は 1.10 MPa であった。

[0141] (工程 1)

反応終了後、オートクレーブ底部の抜き出しバルブを開放し、1.10 MPa、275℃ の反応液を、220℃ に加熱した常圧の攪拌機付き容器（蒸留用装置付き）に 15 分かけてフラッシュした。その後、攪拌しながら容器を 240℃ に維持して N-メチル-2-ピロリドンを留去した後、加熱を停止して冷却し、容器内の固形分を回収した。

[0142] (工程 2)

工程 1 で得られた固形物を別の攪拌機付き容器に仕込み、イオン交換水 108 kg を加えて 70℃ で 30 分攪拌した後、加圧濾過器で濾過してケーキを得た。

[0143] 上記で得られたケーキを、攪拌機付き耐圧性容器に仕込み、イオン交換水 128 kg を加えて窒素置換後 192℃まで昇温して30分攪拌した。その後容器を冷却してスラリーを取り出し、加圧濾過器で濾過してケーキを得た。

[0144] 上記で得られたケーキを、再び攪拌機付き容器に仕込み、イオン交換水 108 kg を加えて70℃で30分攪拌した後、加圧濾過器で濾過してケーキを得る工程を3回繰り返した。

[0145] 得られた湿潤状態のケーキを窒素気流下、120℃で3時間乾燥することにより乾燥ポリアリーレンスルフィド(PAS)を得た。得られた乾燥PASの水分含有量をJIS K 7251に示される方法に従ってカールフィッシャー法にて測定したところ0.1重量%であった。

[0146] (工程3)

工程2で得られた乾燥PASを攪拌機付き容器に仕込み、N-メチル-2-ピロリドン54 kg (PASに対する重量浴比は5)を加えて30℃で20分攪拌した後、加圧濾過器で濾過してケーキを得た。

[0147] (工程4)

工程3で得られた湿潤状態のケーキ(PASとして10.8 kgを含む)を4 L/分(ポリアリーレンスルフィド1 kg当たり0.4 L/分)の流量で窒素フローを行いながら、200℃で20時間加熱することによりNMPを留去し、乾燥PASを得た。

[0148] 得られたPAS:A1を分析したところ、重量平均分子量Mwは40,000、分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量100から4,000までの累積積分値を算出したところ52であった。また、MFR1は637 g/10分、MFR2は32 g/10分で、MFR2/MFR1で表す変化率は0.050であった。1-クロロナフタレン溶媒に溶解した後の残渣量は、0.6重量%であった。

[0149] [参考例2] PAS:A2の調製

参考例1で得られたPAS:A1について、酸素濃度2%、220℃、1

2時間の条件で熱酸化処理を行った。得られたPAS : A2を分析したところ、重量平均分子量Mwは45,000、分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量100から4,000までの累積積分値を算出したところ51であった。また、MFR1は450g/10分、MFR2は25g/10分で、MFR2/MFR1で表す変化率は0.055であった。1-クロロナフタレン溶媒に溶解した後の残渣量は、1.8重量%であった。

[0150] [参考例3] PAS : A3の調製

参考例1で得られたPAS : A1について、酸素濃度11%、220℃、12時間で熱酸化処理を行った。得られたPAS : A3を分析したところ、重量平均分子量Mwは49,000、分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量100から4,000までの累積積分値を算出したところ49であった。また、MFR1は100g/10分、MFR2は7.5g/10分で、MFR2/MFR1で表す変化率は0.071であった。1-クロロナフタレン溶媒に溶解した後の残渣量は、1.3重量%であった。

[0151] [参考例4] PAS : A'1の調製

参考例1の工程3を実施しなかった以外は、参考例1と同様にしてPASを製造した。得られたPAS : A'1を分析したところ、重量平均分子量Mwは39,000、分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量100から4,000までの累積積分値を算出したところ54であった。MFR1は657g/10分、MFR2は41g/10分であり、MFR2/MFR1で表す変化率は0.062であった。1-クロロナフタレン溶媒に溶解した後の残渣量は、0.6重量%であった。

[0152] [参考例5] PAS : A'2の調製

参考例1の工程3を実施しなかった以外は、参考例1と同様にしてPASを得た後、酸素濃度2%、220℃、12時間の条件で熱酸化処理を行った。得られたPAS : A'2を分析したところ、重量平均分子量Mwは44,

000、分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量100から4,000までの累積積分値を算出したところ54であった。また、MFR1は440g/10分、MFR2は30g/10分で、MFR2/MFR1で表す変化率は0.068であった。1-クロロナフタレン溶媒に溶解した後の残渣量は、1.9重量%であった。

[0153] [参考例6] PAS : A' 3の調製

参考例1の反応終了後に工程1を実施せずに、工程3を3回繰り返して実施し、次いで参考例1の工程2を実施してPASを製造した。得られたPAS : A' 3を分析したところ、重量平均分子量Mwは42,000、分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量100から4,000までの累積積分値を算出したところ42であった。また、MFR1は580g/10分、MFR2は72g/10分で、MFR2/MFR1で表す変化率は0.124であった。1-クロロナフタレン溶媒に溶解した後の残渣量は、0.5重量%であった。

[0154] (B) ガラス繊維

B1 : 日本電気硝子(株)製T-760H (チョップドストランドガラス繊維)

(C) 非繊維状の無機フィラー

C1 : 同和カルファイン(株)製KSS-1000 (重質炭酸カルシウム)

(D) 官能基を有する有機シランカップリング剤

D1 : 東レ・ダウ (株)製SH6040 (γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)

D2 : 信越化学工業(株)製KBM-303 (2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン)

D3 : 信越化学工業(株)製KBE-903 (3-アミノプロピルトリエトキシシラン)

D4 : 信越化学工業(株)製KBE-9007N (3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン)。

[0155] [実施例で製造したP A S組成物の評価方法]

(1) 引張強度

本発明のP A S樹脂組成物ペレットを、熱風乾燥機を用いて130℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度：320℃、金型温度：145℃に設定した住友重機製射出成形機（SE-50D）に供給し、ISO 20753（2008）に規定されるタイプA1試験片形状の金型を用いて、中央平行部の断面積を通過する熔融樹脂の平均速度が400±50mm/sとなる条件で射出成形し評価用の試験片を得た。この試験片を、23℃、相対湿度50%の条件で16時間状態調節を行った後、ISO 527-1, 2法に準拠し、つかみ具間距離：114mm、試験速度：5mm/sの条件で引張強度測定を行った。

[0156] (2) 曲げ強度

本発明のP A S樹脂組成物ペレットを、熱風乾燥機を用いて130℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度：320℃、金型温度：145℃に設定した住友重機械工業（株）製射出成形機（SE-50D）に供給し、ISO 20753（2008）に規定されるタイプA1試験片形状の金型を用いて、中央平行部の断面積を通過する熔融樹脂の平均速度が400±50mm/sとなる条件で射出成形を行い、試験片を得た。この試験片の中央平行部を切り出し、タイプB2試験片を得た。この試験片を、23℃、相対湿度50%の条件で16時間状態調節を行った後、ISO 178（2010）法に準拠し、スパン64mm、試験速度：2mm/s、温度：23℃の条件で曲げ強度を測定した。

[0157] (3) ウエルド強度

本発明のP A S樹脂組成物ペレットを、熱風乾燥機を用いて130℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度：320℃、金型温度：145℃に設定した住友重機械工業（株）製射出成形機（SE-50D）に供給し、ISO 20753（2008）に規定されるタイプA1準拠ウエルド試験片形状の金型を用いて、射出成形を行い、試験片を得た。この試験片を、23℃、相

対湿度 50% の条件で 16 時間状態調節を行った後、ISO 527-1, 2 法に準拠し、つかみ具間距離: 114 mm、試験速度: 5 mm/s の条件で引張強度測定を行った。

[0158] (4) PCT 処理後引張強度 (耐湿熱性)

(1) 項と同様の条件で射出成形して得られた ISO 20753 (2008) に規定されるタイプ A1 試験片を 121℃、100% RH、2 atm、100 時間の条件下で、ダバイエスペック社製高度加速寿命試験装置 (EHS-221M) を用いて、PCT 処理を行い、処理後の試験片の引張強度を測定した。

[0159] (5) スパイラル流動長

1 mm 厚み (1 mm t) のスパイラルフロー金型を用いて、シリンダー温度 320℃、金型温度 140℃、射出速度 230 mm/sec、射出圧力 98 MPa、射出時間 5 sec、冷却時間 15 sec の条件で成形し、流動長測定 (単位: mm) を行った (使用射出成形機: 住友重機械工業 (株) 製 SE-30D)。この値が大きいほど流動性に優れる。

[0160] (6) 加熱減量

予め 330℃ で 3 時間加熱したアルミカップに本発明の PAS 樹脂組成物ペレット 10 g を秤量し、320℃ の熱風乾燥機で 2 時間加熱した。その後乾燥剤入りのデシケーター内に取り出し冷却してから重量を秤量し、加熱前の重量に対する、加熱前後における重量減少値の重量百分率として加熱減量を計算した。

[0161] (7) 降温結晶化温度

本発明の PAS 樹脂組成物のペレット約 10 mg を秤量し、パーキンエルマー社製示差走査熱量計 DSC-7 を用い、昇温速度 20℃/分 で昇温し、340℃ で 5 分間保持後、20℃/分の速度で降温させた時の結晶化ピーク (発熱ピーク) 温度を測定した。

[0162] [実施例 1～8 および比較例 1～6]

シリンダー温度を 310℃ に設定した、26 mm 直径の中間添加口を有す

る2軸押出機（東芝機械（株）製TEM-26SSL/D=64.6）を用い、（A）PAS、（C）無機フィラー、（D）シランカップリング剤を表1および表2に示す重量比でドライブレンドし、最も上流の押出機原料供給口から添加して熔融状態とし、（B）ガラス繊維を表1および表2に示す重量比で中間添加口から供給し、s/r回転数300rpm、全吐出量40kg/時間の条件で熔融混練して樹脂組成物ペレットを得た。得られた樹脂組成物ペレットを前記した射出成形に供して各種成形品を得た後、引張強度、曲げ強度、ウエルド強度、PCT処理後引張強度を評価した。また、前記した方法でスパイラル流動長、加熱減量、降温結晶化温度を評価した。結果は表1および表2に示すとおりであった。

[0163]

[表1]

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
(A)	PAS樹脂	種類 重量部 A1 100	A1 100	A2 100	A3 100	A2 100	A2 100	A2 100	A2 100
(B)	ガラス繊維	種類 重量部 B1 65	B1 65	B1 65	B1 65	B1 65	B1 65	B1 65	B1 130
(C)	非繊維状の無機フィラー	種類 重量部 -	-	-	-	-	-	-	C1 60
(D)	官能基を有する有機 シランカップリング剤	種類 重量部 -	D1 0.5	D1 0.5	D1 0.5	D2 0.5	D3 0.5	D4 0.5	D4 0.5
特性	引張強度	MPa 152	167	190	185	181	191	195	141
	曲げ強度	MPa 230	251	292	282	280	295	295	231
	ウエルド強度	MPa 42	57	77	74	70	80	81	38
	PCT処理後引張強度	MPa 140	145	153	140	143	165	170	-
	スパイラル流動長	mm 151	130	115	101	116	115	113	95
	加熱減量	% 0.25	0.30	0.23	0.21	0.22	0.26	0.19	0.20
	降溫結晶化温度	°C 217	216	227	230	227	225	226	224

[表2]

【表2】

		種類 重量部	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(A)	PPS樹脂		A'1 100	A'1 100	A'2 100	A'2 100	A'3 100	A'2 100
(B)	ガラス繊維	種類 重量部	B1 65	B1 65	B1 65	B1 65	B1 65	B1 130
(C)	非繊維状の無機フィラー	種類 重量部	- -	- -	- -	- -	- -	C1 60
(D)	官能基を有する有機 シランカップリング剤	種類 重量部	- -	D1 0.5	D1 0.5	D4 0.5	D4 0.5	D4 0.5
特性	引張強度	MPa	140	156	174	178	194	125
	曲げ強度	MPa	223	237	279	281	296	222
	ウエルド強度	MPa	30	47	65	68	81	25
	PCT処理後引張強度	MPa	121	120	129	141	159	-
	スバイラル流動長	mm	150	132	116	115	90	96
	加熱減量	%	0.31	0.44	0.29	0.26	0.19	0.26
	降溫結晶化温度	°C	211	211	213	215	220	218

[0165] 上記実施例1～8と比較例1～6の結果を比較して説明する。

[0166] 実施例1と比較例1、実施例2および3と比較例2および3、実施例7と比較例4および5、実施例8と比較例6をそれぞれ比較する。実施例では、いずれも分子量分布曲線における分子量100から10,000までの累積

積分値を100とした時に、分子量4,000における累積積分値が48以上53以下であるポリアリーレンスルフィドであり、ポリアリーレンスルフィドのメルトフローレートをMFR1とし、ポリアリーレンスルフィドとエポキシランカップリング剤とを重量比100:1で混合して315、5℃で5分間加熱後のメルトフローレートをMFR2とした場合に、MFR2/MFR1で表す変化率が0.085以下であることを特徴とするPASを使用することにより、それぞれ対応する比較例に比べ、引張強度、曲げ強度、ウエルド強度などの機械強度が向上した。また、PCT処理後の引張強度も実施例は比較例に比べ高い水準で維持しており、耐湿熱性が改善された。実施例と比較例とではスパイラル流動長はほぼ同等であることから薄肉成形性は保持される。加えて、実施例では加熱減量が低減されることから連続成形時の金型汚れが低減される効果も両立できる。また、実施例の降温結晶化温度は比較例に比較して高く、結晶化速度が速いことから、ハイサイクル成形性にも優れることがわかった。

[0167] 実施例7と比較例5を比較すると、比較例5では、引張強度、曲げ強度、ウエルド強度、加熱減量は実施例7と同様優れるが、PCT処理後の引張強度は実施例に比べ劣り、スパイラル流動長も短くなり、薄肉成形性が悪化した。

産業上の利用可能性

[0168] 本発明のPAS組成物は、機械強度や耐湿熱性に優れると共に、成形加工性が向上するため、自動車部品、電気電子部品などの各種成形品として利用できる。とりわけ、水を主成分とする流体配管部品として好適である。

請求の範囲

- [請求項1] (A) ポリアリーレンスルフィド100重量部に対し、(B) ガラス繊維を10～200重量部配合してなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物であって、前記(A) ポリアリーレンスルフィドが、分子量分布曲線における分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時に、分子量4,000における累積積分値が48以上53以下であり、前記(A) ポリアリーレンスルフィドのメルトフローレートをMFR1とし、前記(A) ポリアリーレンスルフィドとエポキシシランカップリング剤とを重量比100:1で混合して315、5℃で5分間加熱後のメルトフローレートをMFR2とした場合に、MFR2/MFR1で表す変化率が0.085以下であるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物が、前記(A) ポリアリーレンスルフィド100重量部に対し、さらに(C) 非繊維状の無機フィラーを10～250重量部配合してなる請求項1に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物が、前記(A) ポリアリーレンスルフィド100重量部に対し、さらに(D) エポキシ基、アミノ基およびイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機シランカップリング剤を0.1～10重量部配合してなる請求項1または2に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [請求項4] 前記(D) 有機シランカップリング剤の有する官能基が、アミノ基またはイソシアネート基である請求項3に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [請求項5] 前記(A) ポリアリーレンスルフィドが、架橋構造を有する請求項1～4のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [請求項6] 架橋構造を有する前記(A) ポリアリーレンスルフィドを、250℃

で20倍重量の1-クロロナフタレンに5分間かけて溶解し、ポアサイズ1 μm のPTFEメンブランフィルターで熱時加圧濾過した際の残渣量が4.0重量%以下である請求項5に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

[請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物からなる成形品。

[請求項8] 前記成形品が、水を主成分とする流体が流れる流体配管部品である請求項7に記載の成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/034015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L 81/02</i> (2006.01)i; <i>C08G 75/0209</i> (2016.01)i; <i>C08J 5/04</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/013</i> (2018.01)i; <i>C08K 5/5435</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/544</i> (2006.01)i; <i>C08K 7/14</i> (2006.01)i FI: C08L81/02; C08K3/013; C08K7/14; C08K5/5435; C08K5/544; C08G75/0209; C08J5/04 CFC 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) C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C08G75/00-75/32; C08G79/00-79/14; B29B11/16; B29B15/08-15/14; C08J5/04-5/10; C08J5/24 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)																							
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-155065 A (TORAY IND INC) 07 September 2017 (2017-09-07) entire text</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2004-099684 A (TORAY IND INC) 02 April 2004 (2004-04-02) entire text</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2009-280794 A (TORAY IND INC) 03 December 2009 (2009-12-03) entire text</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-141570 A (DIC CORP) 07 August 2014 (2014-08-07) entire text</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010-053335 A (TORAY IND INC) 11 March 2010 (2010-03-11) entire text</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>WO 2021/200332 A1 (TORAY IND INC) 07 October 2021 (2021-10-07) entire text</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 2017-155065 A (TORAY IND INC) 07 September 2017 (2017-09-07) entire text	1-8	A	JP 2004-099684 A (TORAY IND INC) 02 April 2004 (2004-04-02) entire text	1-8	A	JP 2009-280794 A (TORAY IND INC) 03 December 2009 (2009-12-03) entire text	1-8	A	JP 2014-141570 A (DIC CORP) 07 August 2014 (2014-08-07) entire text	1-8	A	JP 2010-053335 A (TORAY IND INC) 11 March 2010 (2010-03-11) entire text	1-8	P, X	WO 2021/200332 A1 (TORAY IND INC) 07 October 2021 (2021-10-07) entire text	1-8
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
A	JP 2017-155065 A (TORAY IND INC) 07 September 2017 (2017-09-07) entire text	1-8																					
A	JP 2004-099684 A (TORAY IND INC) 02 April 2004 (2004-04-02) entire text	1-8																					
A	JP 2009-280794 A (TORAY IND INC) 03 December 2009 (2009-12-03) entire text	1-8																					
A	JP 2014-141570 A (DIC CORP) 07 August 2014 (2014-08-07) entire text	1-8																					
A	JP 2010-053335 A (TORAY IND INC) 11 March 2010 (2010-03-11) entire text	1-8																					
P, X	WO 2021/200332 A1 (TORAY IND INC) 07 October 2021 (2021-10-07) entire text	1-8																					
☐ 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 14 November 2022		Date of mailing of the international search report 22 November 2022																					
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.																					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/034015

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2017-155065	A	07 September 2017	(Family: none)	
JP	2004-099684	A	02 April 2004	(Family: none)	
JP	2009-280794	A	03 December 2009	(Family: none)	
JP	2014-141570	A	07 August 2014	(Family: none)	
JP	2010-053335	A	11 March 2010	JP 2014-74186 A	
WO	2021/200332	A1	07 October 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 81/02(2006.01)i; C08G 75/0209(2016.01)i; C08J 5/04(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 5/5435(2006.01)i; C08K 5/544(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i FI: C08L81/02; C08K3/013; C08K7/14; C08K5/5435; C08K5/544; C08G75/0209; C08J5/04 CFC										
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）） C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C08G75/00-75/32; C08G79/00-79/14; B29B11/16; B29B15/08-15/14; C08J5/04-5/10; C08J5/24										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 2 2 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 2 2 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 2 2 年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 2 2 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 2 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 2 年
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年									
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 2 2 年									
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 2 年									
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 2 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） CAplus/REGISTRY (STN)										
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								
A	JP 2017-155065 A（東レ株式会社）07.09.2017（2017-09-07） 全文	1-8								
A	JP 2004-099684 A（東レ株式会社）02.04.2004（2004-04-02） 全文	1-8								
A	JP 2009-280794 A（東レ株式会社）03.12.2009（2009-12-03） 全文	1-8								
A	JP 2014-141570 A（DIC株式会社）07.08.2014（2014-08-07） 全文	1-8								
A	JP 2010-053335 A（東レ株式会社）11.03.2010（2010-03-11） 全文	1-8								
P, X	WO 2021/200332 A1（東レ株式会社）07.10.2021（2021-10-07） 全文	1-8								
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 14.11.2022	国際調査報告の発送日 22.11.2022									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 吉田 早希 4J 1589 電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/034015

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-155065	A	07.09.2017	(ファミリーなし)	
JP	2004-099684	A	02.04.2004	(ファミリーなし)	
JP	2009-280794	A	03.12.2009	(ファミリーなし)	
JP	2014-141570	A	07.08.2014	(ファミリーなし)	
JP	2010-053335	A	11.03.2010	JP	2014-74186 A
WO	2021/200332	A1	07.10.2021	(ファミリーなし)	