

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4296526号

(P4296526)

(45) 発行日 平成21年7月15日(2009.7.15)

(24) 登録日 平成21年4月24日(2009.4.24)

(51) Int.Cl.

C08G 75/02 (2006.01)

F I

C08G 75/02

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-529846 (P2008-529846)	(73) 特許権者	000002886
(86) (22) 出願日	平成19年8月7日(2007.8.7)		D I C株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/065432		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(87) 国際公開番号	W02008/020553	(74) 代理人	100124970
(87) 国際公開日	平成20年2月21日(2008.2.21)		弁理士 河野 通洋
審査請求日	平成20年10月28日(2008.10.28)	(72) 発明者	檜森 俊男
(31) 優先権主張番号	特願2006-222404 (P2006-222404)		日本国千葉県市原市八幡海岸通12 D I
(32) 優先日	平成18年8月17日(2006.8.17)		C株式会社 千葉工場内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	山内 暢彦
早期審査対象出願			日本国千葉県市原市八幡海岸通12 D I
			C株式会社 千葉工場内
		(72) 発明者	古沢 高志
			日本国千葉県市原市八幡海岸通12 D I
			C株式会社 千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィド樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固形のアルカリ金属硫化物、及びリチウムイオンの存在下に、ポリハロ芳香族化合物(a)、アルカリ金属水硫化物(b)、及び、有機酸アルカリ金属塩(c)を反応させることを特徴とするポリアリーレンスルフィド樹脂の製造方法。

【請求項2】

前記した有機酸アルカリ金属塩(c)が、加水分解によって開環し得る脂肪族系環状化合物(c1)の加水分解物のアルカリ金属塩(c2)である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】

下記工程1及び工程2、

工程1：

含水アルカリ金属硫化物、又は、

含水アルカリ金属水硫化物及びアルカリ金属水酸化物と、

加水分解によって開環し得る脂肪族系環状化合物(c1)と、

非加水分解性有機溶媒とを、

脱水させ乍ら反応させて固形のアルカリ金属硫化物を含むスラリー(I)を製造する工程、

工程2：

次いで、前記スラリー(I)中、

ポリハロ芳香族化合物(a)と、

10

20

前記アルカリ金属水硫化物（b）と、
前記化合物（c 1）の加水分解物のアルカリ金属塩（c 2）とを、
リチウムイオンの存在下に反応させて重合を行う工程、
を必須の製造工程とする請求項 2 記載のポリアリーレンスルフィド樹脂の製造方法。

【請求項 4】

前記非加水分解性有機溶媒がポリハロ芳香族化合物（a）である請求項 3 記載の製造方法。

【請求項 5】

前記工程 1 において、含水アルカリ金属硫化物の 1 モルに対し、前記した加水分解によって開環し得る脂肪族系環状化合物（c 1）を 0.01～0.9 モルとなる割合で用いる請求項 3 又は 4 記載の製造方法。

10

【請求項 6】

工程 1 が終了した後、リチウム塩化合物をスラリー内に添加し工程 2 の反応を行う請求項 3、4 又は 5 記載の製造方法。

【請求項 7】

前記リチウム塩化合物の添加量が、工程 1 で用いたアルカリ金属硫化物 1.0 モル当たり 0.01～0.9 モルとなる割合である請求項 6 記載の製造方法。

【請求項 8】

工程 1 によって得られたスラリー中の固形のアルカリ金属硫化物の含有量が、工程 1 で用いた含水アルカリ金属硫化物 1 モル当たり 0.1～0.99 モルである請求項 3 記載の製造方法。

20

【請求項 9】

工程 2 の前記固形のアルカリ金属硫化物の消費率が 10 % の時点における該重合スラリーが実質的に無水状態である請求項 8 記載の製造方法。

【請求項 10】

工程 1 終了後、更に加水分解によって開環し得る脂肪族系環状化合物（c 1）を、反応系内に存在する硫黄原子 1 モル当たり当該化合物（c 1）の総量が 0.6～10 モルとなるように加える請求項 3～9 の何れか 1 つに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、線状高分子量のポリアリーレンスルフィド樹脂の高効率な製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下、これを「PPS 樹脂」と略記する。）に代表されるポリアリーレンスルフィド樹脂（以下、これを「PAS 樹脂」と略記する。）は、耐熱性、耐薬品性等に優れ、電気電子部品、自動車部品、給湯機部品、繊維、フィルム用途等に幅広く利用されている。これらの各用途では、強度や成型性といった観点から、近年、特に高分子量 PAS 樹脂の要求が高い。然し乍ら、高分子量 PAS 樹脂は、低分子量 PAS 樹脂を合成した後、これを熱酸化架橋させて製造するものが一般的であるところ、このような熱酸化架橋して高分子量化した PAS 樹脂は、通常、熔融押出成形が困難であり、用途が制限されてしまうものであった。

40

【0003】

そこで、このような線状高分子 PAS 樹脂を製造する方法として、例えば、含水アルカリ金属硫化物、該含水アルカリ金属硫化物 1 モル当たり 1 モル未満の N-メチルピロリドン、及び、ポリハロ芳香族化合物を混合し、該混合物を共沸脱水することで微粒子状の無水アルカリ金属硫化物を含むスラリー状の組成物を得、次いで、これを加熱して重合させることで PAS 樹脂を生産効率よく線状高分子 PAS を製造する方法が知られている（特許文献 1 参照）。

50

然し乍ら、前記方法は、副反応を抑制できて効率よく線状高分子量P A S樹脂を製造することが可能であるものの、原料成分をスラリー状態で反応させる不均一系反応で重合させるために、反応性が充分でなく、近年求められている高分子量化のレベルには至らないものであった。

【0004】

一方、より高品質な高分子量P A S樹脂の製造方法としては、リチウム化合物の存在下、実質的に無水の状態でジハロゲン芳香族化合物とアルカリ金属硫化物とを反応させる方法が開示されている（特許文献2参照）。

【0005】

然し乍ら、上記したリチウム化合物の存在下、実質的に無水の状態でジハロゲン芳香族化合物とアルカリ金属硫化物とを反応させる方法によれば、非常に高価なりチウム化合物を多量に使用する必要があり、工業的生産を考慮した場合、経済的でなくて実用化困難なものである他、反応時間が長く、反応系内の圧力条件が極めて高圧になることから効率的にP A S樹脂を製造することができないものであった。更に、最終的に得られるP A S樹脂は、ある程度の高分子量化は図れるものの、副反応を生じてしまい近年要求される高分子量化のレベルには達しないものであった。

特許文献1：特開平8-231723号公報

特許文献2：特開昭62-253622号公報

10

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明が解決しようとする課題は、反応性に著しく優れ、工業的規模での生産性が高く、かつ、得られるP A S樹脂を著しく高分子量化できるポリアリーレンスルフィド樹脂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】

本発明者等は、上記の課題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、含水アルカリ金属硫化物を少量の加水分解性極性溶媒の存在下で、脱水処理を行って、スルフィド化剤成分を固形分として含むスラリー状態とした後、リチウムイオンの存在下に、該スラリー中でポリハロ芳香族化合物をスルフィド化剤と反応させ、次いでP A S樹脂の重合を行うことにより、重合段階における反応性が飛躍的に向上し、かつ、高価なりチウム化合物を少量の使用であっても従来になく高分子量化できることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0008】

即ち、本発明は、固形のアルカリ金属硫化物、及びリチウムイオンの存在下に、ポリハロ芳香族化合物（a）、アルカリ金属水硫化物（b）、及び、有機酸アルカリ金属塩（c）を反応させることを特徴とするポリアリーレンスルフィド樹脂の製造方法に関する。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、反応性に著しく優れ、工業的規模での生産性が高く、かつ、得られるP A S樹脂を著しく高分子量化できるポリアリーレンスルフィド樹脂の製造方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂の製造方法は、固形のアルカリ金属硫化物、及びリチウムイオンの存在下に、ポリハロ芳香族化合物（a）、アルカリ金属水硫化物（b）、及び、有機酸アルカリ金属塩（c）を、スラリー状態のまま反応させることを特徴と

50

している。このように反応系内でスルフィド化剤を固形分とする不均一系反応を行うことにより、副反応が抑制されてPAS樹脂の高分子量化を図ることができる。

【0011】

上記反応において、有機酸アルカリ金属塩(c)の存在割合は、反応系内に存在する硫黄原子の1モルに対して0.01~0.9モル、特に0.04~0.4モルであることが副反応抑制の効果が顕著なものとなる点から好ましい。

ここで、有機酸アルカリ金属塩(c)は、具体的には、蟻酸、酢酸、及びプロピオン酸等の低級脂肪酸のアルカリ金属塩、並びに、N-メチルー2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン酸、ε-カプロラクタム、及びN-メチルーε-カプロラクタム等の脂肪族環状アミド化合物、スルホラン、ジメチルスルホラン等のスルホラン類等の加水分解によって開環し得る脂肪族系環状化合物の加水分解物のアルカリ金属塩等が挙げられる。また、該アルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩が挙げられる。これらの有機酸アルカリ金属塩(c)は、反応系内で液状となるように用いることが好ましい。

また、上記有機酸アルカリ金属塩(c)のなかでも、反応性が良好である点から脂肪族系環状化合物(c1)の加水分解物のアルカリ金属塩(c2)が好ましく、脂肪族環状アミド化合物の開環物のアルカリ金属塩、特にN-メチルー2-ピロリドンの加水分解物のアルカリ金属塩が反応性の点から好ましい。また、これらのアルカリ金属塩はリチウム塩、ナトリウムイオン塩として用いることが好ましく、リチウム塩の場合、リチウムイオン源とすることもできるが、本発明ではリチウムイオンの使用量が少量であっても優れた反応性を発現することを特徴としており、かかる観点からは前記アルカリ金属塩としてはナトリウム塩を用い、リチウムイオンは別途必要量加える方法を用いることが好ましい。

【0012】

前記した通り、本発明はリチウムイオンの量が少量であっても優れた反応性が発現されることを特徴としている。具体的には、反応系内のリチウムイオンの量は、反応系内に存在する硫黄原子の1モルに対して0.01~0.9モルとなる範囲、特に、0.1~0.4モルとなる範囲であることが好ましい。

【0013】

本発明の製造方法は、前記した通り、固形のアルカリ金属硫化物、ポリハロ芳香族化合物(a)、アルカリ金属水硫化物(b)、有機酸アルカリ金属塩(c)及びリチウムイオンを必須成分とする反応スラリーを反応させてポリアリーレンスルフィド樹脂を製造するものであり、具体的には、下記方法1乃至方法3が挙げられる。

【0014】

方法1： 市販の固形アルカリ金属硫化物、加水分解によって開環し得る脂肪族系環状化合物(c1)、水、非加水分解性有機溶媒を混合し反応させて、固形のアルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物(b)、加水分解によって開環し得る脂肪族系環状化合物(c1)の加水分解物のアルカリ金属塩(c2)、及び、非加水分解性有機溶媒を含むスラリーを得(以下、このスラリーを「スラリー(I)」と略記する)、前記スラリー(I)中、リチウムイオンの存在下、ポリハロ芳香族化合物(a)とアルカリ金属水硫化物(b)とを反応させて重合を行う方法。

【0015】

方法2： 硫化水素とアルカリ金属水酸化物とを反応容器内で反応させて含水アルカリ金属硫化物を得、前記脂肪族系環状化合物(c1)、及び非加水分解性有機溶媒を加え加熱脱水させてスラリー(I)を調整し、前記スラリー(I)中、リチウムイオンの存在下、ポリハロ芳香族化合物(a)とアルカリ金属水硫化物(b)とを反応させて重合を行う方法。

【0016】

方法3： 下記工程1及び工程2、

(工程 1)

含水アルカリ金属硫化物、又は、
含水アルカリ金属水硫化物及びアルカリ金属水酸化物と、
加水分解によって開環し得る脂肪族系環状化合物 (c 1) と、
非加水分解性有機溶媒とを、
脱水させ乍ら反応させて、スラリー (I) を製造する工程、

(工程 2)

次いで、前記スラリー (I) 中、
ポリハロ芳香族化合物 (a) と、
前記アルカリ金属水硫化物 (b) と、
前記化合物 (c 1) の加水分解物のアルカリ金属塩 (c 2) とを、
リチウムイオンの存在下に反応させて重合を行う工程、
を必須の製造工程とする方法。

10

【0017】

上記方法 1 乃至方法 3 の各方法において、リチウムイオンをスラリー (I) 中に導入するには、前記固形アルカリ金属硫化物、アルカリ金属水酸化物、含水アルカリ金属硫化物、又は含水アルカリ金属水硫化物として、リチウム化合物を用いた方法、或いは、スラリー (I) の調整時の任意の段階、或いは、調整後にリチウムイオンを放出し得るリチウム塩化合物を反応内に加える方法が挙げられるが、本発明の効果が顕著なものとなる点からは後者の方法が好ましい。

20

【0018】

上記方法 1 乃至 3 の各方法において用いられる非加水分解性有機溶媒は、水に不活性な有機溶媒であればよく、例えば、汎用の脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、或いはポリハロ芳香族化合物 (a) が挙げられる。本発明では特に、ポリハロ芳香族化合物 (a) を有機溶媒として用いることが、スラリー (I) 調整後、別途、該ポリハロ芳香族化合物 (a) を反応系に加える必要がなく生産性が良好となる点から好ましい。

【0019】

また、上記各方法においてアルカリ金属水硫化物 (b) は、先ず、方法 1 では固形アルカリ金属硫化物と水との反応によって生成しスラリー (I) 中に存在するものであり、方法 2 では含水アルカリ金属硫化物を加熱脱水することによって生成しスラリー (I) 中に存在するものである。また、方法 3 では含水アルカリ金属硫化物を加熱脱水、又は、含水アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物との反応によって生成し、スラリー (I) 中に存在するものである。

30

【0020】

上記方法 1 乃至方法 3 の各方法のなかでも特に本発明では方法 3 が前記スラリーの調整が容易であり、副反応抑制によるポリアリーレンスルフィド樹脂の高分子量化の効果が顕著なものとなる点から好ましい。以下、前記方法 3 につき詳述する。

【0021】

前記方法 3 における工程 1 のスラリー (I) を製造する方法は、具体的には、

方法 3-A: 含水アルカリ金属硫化物、前記脂肪族系環状化合物 (c 1)、及び非加水分解性有機溶媒を加え加熱脱水させて、固形のアルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物 (b)、加水分解によって開環し得る脂肪族系環状化合物 (c 1) の加水分解物のアルカリ金属塩 (c 2)、及び、非加水分解性有機溶媒を含むスラリー (I) を得る方法、及び、

40

【0022】

方法 3-B: 含水アルカリ金属水硫化物、アルカリ金属水酸化物、前記脂肪族系環状化合物 (c 1)、及び非加水分解性有機溶媒を加え加熱脱水させて、固形のアルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物 (b)、加水分解によって開環し得る脂肪族系環状化合物 (c 1) の加水分解物のアルカリ金属塩 (c 2)、及び、非加水分解性有機溶媒を含むスラリー (I) を得る方法が挙げられる。

50

【0023】

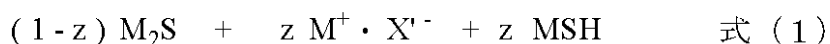
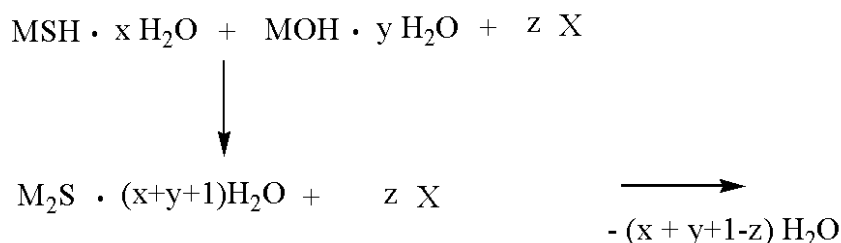
方法3-A及び方法3-Bの工程1では、含水アルカリ金属硫化物（方法3-A）又は含水アルカリ水硫化物（方法3-B）に対する加水分解によって開環し得る脂肪族系環状化合物（c1）の使用量を調節することにより、スラリー（I）中の前記アルカリ金属硫化物の固形分の含有率及び当該脂肪族系環状化合物（c1）の加水分解物の量を調整することができる。即ち、工程1は、例えば下記式（1）に示す通り、固定のアルカリ金属硫化物が生成する際に副生する水を系外に除去すると共に、前記脂肪族系環状化合物（c1）が加水分解し、同時にアルカリ金属水硫化物（b）を形成する工程である。

【0024】

【化1】

10

工程1： 脱水反応



20

ここで、式（1）中、x及びyは（x+y）が0.1～3.0を満足する数、zはMSH・xH₂Oに対して当量未満、好ましくは0.01～0.9であり、Mはアルカリ金属原子、Xは前記化合物（c1）、X'はその加水分解物を表す。

【0025】

よって、含水アルカリ金属硫化物（方法3-A）又は含水アルカリ水硫化物（方法3-B）1モルに対して加水分解によって開環し得る脂肪族系環状化合物（c1）を0.01～0.9モルで使用した場合、前記アルカリ金属硫化物が固形分となって析出し、目的とするスラリーが（I）得られる。

【0026】

30

従って、工程1における前記脂肪族系環状化合物（c1）の仕込み量を調整することで、反応系内の固形分であるアルカリ金属硫化物の量、及びアルカリ金属水硫化物（b）の量を調節することができる。本発明ではアルカリ金属硫化物を固形分のままスラリー状に存在させ、次いで、工程2においてスラリー状態のまま不均一系反応を行うことで前記脂肪族系環状化合物（c1）の加水分解物のアルカリ金属塩の量を低減できて、PAS樹脂の重合時における副反応を抑制、高分子量化できることを特徴としている。よって、工程1における前記脂肪族系環状化合物（c1）の仕込み量は、含水アルカリ金属水硫化物（方法3-A）又は含水アルカリ金属水硫化物（方法3-B）に対して当量未満、中でも含水アルカリ金属水硫化物1モルに対して0.01～0.9モルとなる割合で用いることが好ましい。特に、かかる効果が顕著なものとなる点から含水アルカリ金属水硫化物1モルに対して0.04～0.4モルとなる割合で用いることが好ましい。

40

【0027】

ここで使用し得る前記した加水分解によって開環し得る脂肪族系環状化合物（c1）は、N-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」と略記する。）、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン酸、ε-カプロラクタム、N-メチル-ε-カプロラクタム等の脂肪族環状アミド化合物、スルホラン、ジメチルスルホラン等のスルホラン類が挙げられる。これらの中でも脂肪族環状アミド化合物、特にNMPが好ましい。

【0028】

また、工程1において用いられる非加水分解性有機溶媒は、前記した通り、水に不活性

50

な有機溶媒であればよく、例えば、汎用の脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類等を用いることができるが、本発明では特に、工程2における反応に供せられるポリハロ芳香族化合物(a)を有機溶媒として用いることが、次の工程2の反応乃至重合が良好となって生産効率が飛躍的に向上する点から好ましい。

【0029】

ここで用いられるポリハロ芳香族化合物(a)は、例えば、p-ジハロベンゼン、m-ジハロベンゼン、o-ジハロベンゼン、1,2,3-トリハロベンゼン、1,2,4-トリハロベンゼン、1,3,5-トリハロベンゼン、1,2,3,5-テトラハロベンゼン、1,2,4,5-テトラハロベンゼン、1,4,6-トリハロナフタレン、2,5-ジハロトルエン、1,4-ジハロナフタレン、1-メトキシ-2,5-ジハロベンゼン、4,4'-ジハロビフェニル、3,5-ジハロ安息香酸、2,4-ジハロ安息香酸、2,5-ジハロニトロベンゼン、2,4-ジハロニトロベンゼン、2,4-ジハロアニソール、p,p'-ジハロジフェニルエーテル、4,4'-ジハロベンゾフェノン、4,4'-ジハロジフェニルスルホン、4,4'-ジハロジフェニルスルホキシド、4,4'-ジハロジフェニルスルフィド、及び、上記各化合物の芳香環に炭素原子数1~18のアルキル基を核置換基として有する化合物が挙げられる。また、上記各化合物中に含まれるハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子であることが望ましい。

10

【0030】

これらの中でも、本発明では線状高分子量PAS樹脂を効率的に製造できることを特徴とする点から、2官能性のジハロ芳香族化合物が好ましく、とりわけ最終的に得られるPAS樹脂の機械的強度や成形性が良好となる点からp-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン及び4,4'-ジクロロジフェニルスルホンが好ましく、特にp-ジクロロベンゼンが好ましい。また、線状PAS樹脂のポリマー構造の一部に分岐構造を持たせたい場合には、上記ジハロ芳香族化合物と共に、1,2,3-トリハロベンゼン、1,2,4-トリハロベンゼン、又は1,3,5-トリハロベンゼンを一部併用することが好ましい。

20

【0031】

非加水分解性有機溶媒の使用量は特に制限されるものではないが、工程1で得られるスラリー(I)の流動性が良好となり、かつ、非加水分解性有機溶媒としてポリハロ芳香族化合物(a)を用いる場合には、工程2における反応性や重合性に優れる点から、含水アルカリ金属水硫化物1モル当たり、0.2~5.0モルの範囲が好ましく、特に0.3~2.0モルの範囲が好ましい。ポリハロ芳香族化合物(a)は続くPASの製造工程でそのまま使用でき、続くPASの製造工程で必要に応じて不足の場合は追加して使用してもよいし、過剰な場合は削減して使用してもよい。

30

【0032】

その他、ポリハロ芳香族化合物(a)の適当な選択組合せによって2種以上の異なる反応単位を含む共重合体を得ることもでき、例えばp-ジクロロベンゼンと4,4'-ジクロロベンゾフェノン又は4,4'-ジクロロジフェニルスルホンを組み合わせて使用することが耐熱性に優れたポリアリーレンスルフィドが得られるので特に好ましい。

【0033】

方法3-Aの工程1で用いる含水アルカリ金属硫化物は、例えば硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム等の化合物の液状又は固体状の含水物が挙げられ、その固形分濃度は10~80質量%、特に35~65質量%であることが好ましい。

40

【0034】

これらの中でも、硫化リチウムの含水物を用いる場合、工程2におけるリチウムイオン源として用いることができる点から好ましく、また、反応性の点から硫化ナトリウムの含水物であることが好ましい。

【0035】

また、工程1では含水アルカリ金属硫化物の他に、更にアルカリ金属水酸化物を加えて

50

脱水処理を行うことにより、固形のアルカリ金属硫化物の生成が一層促進される。

【0036】

一方、方法3-Bの工程1で用いる含水アルカリ金属水硫化物は、例えば、水硫化リチウム、水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化ルビジウム及び水硫化セシウム等の化合物の液状又は固体状の含水物が挙げられ、その固形分濃度は10～80質量%であることが好ましい。これらの中でも水硫化リチウムの含水物と水硫化ナトリウムの含水物が好ましく、特に水硫化ナトリウムの含水物が好ましい。

【0037】

方法3-Bの工程1で用いる前記アルカリ金属水酸化物は、例えば、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、及びこれらの水溶液が挙げられる。なお、該水溶液を用いる場合には、濃度20質量%以上の水溶液であることが工程1の脱水処理が容易である点から好ましい。これらの中でも特に水酸化リチウムと水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましく、特に水酸化ナトリウムが好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量は、固形のアルカリ金属硫化物の生成が促進される点から、アルカリ金属水硫化物(b)1モル当たり、0.8～1.2モルの範囲が好ましく、特に0.9～1.1モルの範囲がより好ましい。

【0038】

工程1の脱水処理を行う方法は、具体的には以下の方法が挙げられる。

方法3-A： 加水分解によって開環し得る脂肪族系環状化合物(c1)、非加水分解性有機溶媒、含水アルカリ金属硫化物、更に必要に応じて前記アルカリ金属水酸化物の所定量を反応容器に仕込み、含水アルカリ金属硫化物の沸点以上で、かつ、水が共沸により除去される温度、具体的には80～220℃の範囲、好ましくは100～200℃の範囲にまで加熱して脱水する方法。

方法3-B： 加水分解によって開環し得る脂肪族系環状化合物(c1)、非加水分解性有機溶媒、含水アルカリ金属水硫化物(b)、及びアルカリ金属水酸化物の所定量を反応容器に仕込み、この仕込みとほぼ同時に含水アルカリ金属硫化物を生成させた後、前記含水アルカリ金属硫化物の沸点以上で、かつ、水が共沸により除去される温度、具体的には80～220℃の範囲、好ましくは100～200℃の範囲にまで加熱して脱水する方法。

【0039】

上記方法3-A及び方法3-Bの工程1では、共沸留出した水と非加水分解性有機溶媒とをデカンターで分離し、非加水分解性有機溶媒のみを反応系内に戻すか、共沸留出した量に相当する量の非加水分解性有機溶媒を追加仕込みするか、或いは、共沸留去する量以上の非加水分解性有機溶媒を予め過剰に仕込んでおいてもよい。本発明では、特に、方法3-Bがスラリーの調整が容易で、本発明の効果が顕著なものとなる点から好ましい。

【0040】

また、脱水初期の反応系内は、ポリハロ芳香族化合物(a)と熔融した含水アルカリ金属硫化物との2層になっているが、脱水が進行するとともに無水アルカリ金属硫化物が微粒子状となって析出し、非加水分解性有機溶媒中に均一に分散する。さらに、反応系内の加水分解によって開環し得る脂肪族環状構造を有する化合物(c1)のほぼ全てが加水分解するまで継続して脱水処理を行う。

【0041】

このように本発明の工程1は、脱水処理によって水が反応系外に排出されると共に、加水分解によって開環し得る脂肪族環状構造を有する化合物(c1)が加水分解され、同時に無水の固形アルカリ金属硫化物が析出する工程である。よって、反応系内に過剰な水分が存在した場合、工程2において加水分解によって開環し得る脂肪族系環状化合物(c1)を追加添加した場合に、反応系内に当該脂肪族系環状化合物(c1)の加水分解物のアルカリ金属塩が多量に生成してしまう為、副反応を誘発して目的であるPAS樹脂の高分子量化が阻害され易くなる。従って、工程1における脱水処理後の反応系内の水分量は極力少ない方が好ましく、具体的には、最終的に得られるスラリー中の固形のアルカリ金属硫化物の含有量が、工程1で用いた含水アルカリ金属硫化物1モル当たり0.1～0.9

10

20

30

40

50

9モルとなるような水分量、好ましくは0.6～0.96モルとなるような水分量であること、特に実質的に水分を含有しないことが好ましい。

【0042】

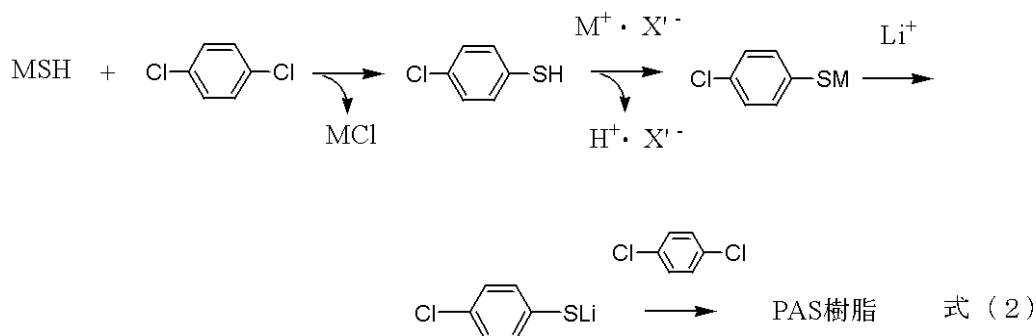
また、工程1によって得られたスラリー(I)は、該スラリー中の固形のアルカリ金属硫化物の含有量が、工程1で用いた含水アルカリ金属硫化物(方法3-A)又は含水アルカリ水硫化物(方法3-B)1モル当たり0.1～0.99モルであることが次工程である工程2における操作性、及び得られるPAS樹脂の高分子量化の効果が顕著なものとなる点から好ましい。

【0043】

工程1によって得られたスラリー(I)は、次に、工程2として、ポリハロ芳香族化合物(a)と前記アルカリ金属水硫化物(b)と前記脂肪族系環状化合物(c1)の加水分解物のアルカリ金属塩(c2)との反応に供される。本発明では該反応及びこれに続くPAS樹脂の重合反応をリチウムイオンの存在下に行うことを特徴としている(下記、式(2)参照)。

【0044】

【化2】



(式中、Mはアルカリ金属原子を表す。)

工程2の反応におけるポリハロ芳香族化合物(a)は、工程2において反応系内に添加してもよいが、前記したとおり、工程1において非加水分解性有機溶媒としてポリハロ芳香族化合物(a)を用いた場合には、そのまま工程2の反応を行うことができる。

【0045】

また、前記アルカリ金属水硫化物(b)は工程1を経てスラリー中に存在するものをそのまま用いて工程2の反応を行うことができる。

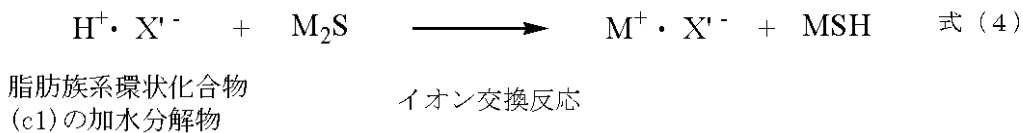
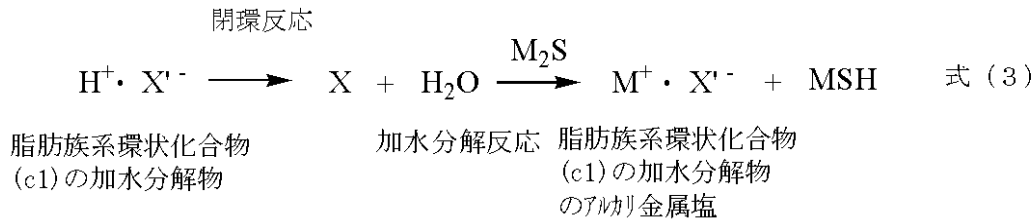
【0046】

そしてポリハロ芳香族化合物(a)と前記アルカリ金属水硫化物(b)と前記脂肪族系環状化合物(c1)の加水分解物のアルカリ金属塩(c2)との反応後は、下記式(3)に示すように、該反応に関与した前記脂肪族系環状化合物(c1)の加水分解物が閉環して水を放出し、ついで、これがスラリー中の固形のアルカリ金属硫化物を溶解させて、再度、アルカリ金属水硫化物(b)を生成するか、或いは、下記式(4)に示すように該反応に関与した前記脂肪族系環状化合物(c1)の加水分解物がスラリー中の固形のアルカリ金属硫化物とイオン交換反応により、再度、アルカリ金属水硫化物(b)を生成することによって上記式(2)で示される重合反応を進行させることができる。

このように、工程2の反応はこのようなサイクルによって固形のアルカリ金属硫化物が徐々に必要量のアルカリ金属水硫化物(b)と前記化合物(c1)の加水分解物のアルカリ金属塩(c2)とに変換される為、副反応が抑制されることになる。

【0047】

【化 3】



【0048】

本発明は、このような前記脂肪族系環状化合物 (c1) の加水分解、それに続く閉環による水の放出というサイクル、或いは、前記脂肪族系環状化合物 (c1) の加水分解、それに続く該加水分解物と固形のアルカリ金属硫化物とのイオン交換反応というサイクルによって、工程 2 の反応乃至重合が進行していくため、工程 2 において改めて水を反応系内に加える必要はないものの、本発明ではスラリー中の固形アルカリ金属硫化物の溶解を促進させる点から、反応系内の潜在的な水分量の総計が、工程 1 で用いた含水アルカリ金属硫化物又は含水アルカリ金属水硫化物に対して当量未満、好ましくは当該含水アルカリ金属硫化物又は含水アルカリ金属水硫化物 1 モルに対して 0.02～0.9 モル、更に好ましくは 0.04～0.4 モルとなる範囲内となるように加えることが好ましい。

【0049】

また、前記リチウムイオンは、工程 1 における含水アルカリ金属硫化物又は含水アルカリ金属水硫化物或いはアルカリ金属水酸化物としてリチウム化合物を用いた場合には、これらの化合物に起因するリチウムイオンであってもよいが、本発明では、工程 1 においてアルカリ金属水硫化物 (b)、及び、アルカリ金属水酸化物としてナトリウム化合物を用い、かつ、工程 2 においてリチウムイオン源として、スラリー内にリチウムイオンを放出し得るリチウム塩化合物を反応系内に加えることが、本発明の効果が顕著なものとなる点から好ましい。

【0050】

ここで用いるリチウム塩化合物は、例えば、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、硫酸リチウム、硫酸水素リチウム、リン酸リチウム、リン酸水素リチウム、リン酸二水素リチウム、亜硝酸リチウム、亜硫酸リチウム、塩素酸リチウム、クロム酸リチウム、モリブデン酸リチウム、ギ酸リチウム、酢酸リチウム、シュウ酸リチウム、マロン酸リチウム、プロピオン酸リチウム、酪酸リチウム、イソ酪酸リチウム、マレイン酸リチウム、フマル酸リチウム、ブタン二酸リチウム、吉草酸リチウム、ヘキサン酸リチウム、オクタン酸リチウム、酒石酸リチウム、ステアリン酸リチウム、オレイン酸リチウム、安息香酸リチウム、フタル酸リチウム、ベンゼンスルホン酸リチウム、p-トルエンスルホン酸リチウム、硫化リチウム、水硫化リチウム、水酸化リチウム等の無機リチウム塩化合物；リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムプロポキシド、リチウムイソプロポキシド、リチウムブトキシド、リチウムフェノキシド等の有機リチウム塩化合物が挙げられる。これらの中でも塩化リチウムと酢酸リチウムが好ましく、特に塩化リチウムが好ましい。また、上記リチウム塩化合物は無水物又は含水物又は水溶液として用いることが出来る。

【0051】

工程 2 における反応系内のリチウムイオン量は、工程 1 で用いた含水アルカリ金属硫化物、及び、その後に加えたスルフィド化剤の合計モル数を 1 モルとした場合に、0.01～0.9 モルの範囲となる割合であることが工程 2 における反応性の改善効果が顕著にな

10

20

30

40

50

る点から好ましく、特に0.1～0.4モルの範囲となる割合であることがより好ましい。

【0052】

また、工程2における反応乃至重合反応の原料である前記アルカリ金属水硫化物(b)は、前記した通り、スラリー中の固形分であるアルカリ金属硫化物を徐々にアルカリ金属水硫化物(b)へ変換されることで順次反応系に供給されるものであるが、必要により、工程2の任意の段階でアルカリ金属水硫化物(b)を別途添加してもよい。ここで使用し得るアルカリ金属水硫化物(b)は、例えば、水硫化リチウム、水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化ルビジウム及び水硫化セシウム、またはこれらの水和物等が挙げられる。これらの中でも水硫化リチウムと水硫化ナトリウムが好ましく、特に水硫化ナトリウムが好ましい。

10

【0053】

また、スラリーの固形分を構成するアルカリ金属硫化物中に微量存在するアルカリ金属水硫化物(b)、チオ硫酸アルカリ金属と反応させるために、少量のアルカリ金属水酸化物を加えてもよい。

【0054】

工程2の反応及び重合を行う具体的方法は、工程1を経て得られたスラリーに、必要により、水、ポリハロ芳香族化合物(a)、アルカリ金属水硫化物(b)、有機溶媒、前記リチウム塩化合物を加え、180～300℃の範囲、好ましくは200～280℃の範囲で反応乃至重合させることが好ましい。重合反応は定温で行うこともできるが、段階的にまたは連続的に昇温しながら行うこともできる。

20

【0055】

また、本発明では、前記した通り、リチウムイオン源としてリチウム塩化合物を用いることが好ましく、このリチウム塩化合物を反応系内に加える時期は、工程1の脱水工程終了後であって、かつ、工程2の反応前であることが、リチウムイオンに起因する反応性の改善効果が顕著なものとなる点から好ましい。

【0056】

また、工程2におけるポリハロ芳香族化合物(a)の量は、具体的には、反応系内の硫黄原子1モル当たり、0.8～1.2モルの範囲が好ましく、特に0.9～1.1モルの範囲がより高分子量のPASを得られる点から好ましい。

30

【0057】

工程2の反応乃至重合反応において、更に有機溶媒として前記脂肪族系環状化合物(c1)を加えてもよい。反応内に存在する前記脂肪族系環状化合物(c1)の総使用量は、特に制限されるものではないが、反応系内に存在する硫黄原子1モル当たり0.6～1.0モルとなる様に前記脂肪族系環状化合物(c1)を追加することが好ましく、更にはPAS樹脂のより一層の高分子量化が可能となる点から2.0～6.0モルの範囲が好ましい。また、重合釜容積当たりの反応体濃度の増加という観点からは、反応系内に存在する硫黄原子1モル当たり1.0～3.0モルの範囲が好ましい。

【0058】

また、工程2における反応乃至重合は、その初期においては、反応系内の水分量は実質的に無水状態となる。即ち、工程1における脱水工程で前記脂肪族系環状化合物(c1)の加水分解に供された水、及び、その後必要に応じて添加されて前記化合物(c1)の加水分解に供された水は、前記したとおり、再度、該加水分解物が閉環反応されることで放出、これと同時にアルカリ金属水硫化物(b)の生成と、前記化合物(c1)の加水分解に再び利用されることになるか、或いは、前記脂肪族系環状化合物(c1)の加水分解物が、加水分解物のまま固形のアルカリ金属硫化物とのイオン交換反応に供されることとなるため、見かけ上反応系内に水は存在せず、スラリー中の固形分が消失した時点で、前記化合物(c1)の加水分解も進行しなくなるため、見かけ上、反応内に水が認められる様になる。

40

従って、本発明の工程2では前記固形のアルカリ金属硫化物の消費率が10%の時点に

50

おける該重合スラリーが実質的に無水状態であることが好ましい。

【0059】

前記工程1の脱水処理に使用し得る装置は、例えば、脱水容器に攪拌装置、蒸気留出ライン、コンデンサー、デカンター、留出液戻しライン、排気ライン、硫化水素捕捉装置、及び加熱装置を備えた脱水装置が挙げられる。また、工程1の脱水処理及び工程2の反応乃至重合で使用する反応容器は、特に限定されるものではないが、接液部がチタンあるいはクロムあるいはジルコニウム等で作られた反応容器を用いることが好ましい。

【0060】

工程1の脱水処理及び工程2の反応乃至重合の各工程は、バッチ方式、回分方式あるいは連続方式など通常の各重合方式を採用することができる。また、脱水工程及び重合工程何れにおいても、不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。使用する不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン等が挙げられ、中でも経済性及び取扱いの容易さの面から窒素が好ましい。

【0061】

重合工程により得られたPASを含む反応混合物の後処理方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、(1)重合反応終了後、先ず反応混合物をそのまま、あるいは酸または塩基を加えた後、減圧下または常圧下で溶媒を留去し、次いで溶媒留去後の固形物を水、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類などの溶媒で1回または2回以上洗浄し、更に中和、水洗、濾過および乾燥する方法、或いは、(2)重合反応終了後、反応混合物に水、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素などの溶媒(使用した重合溶媒に可溶であり、且つ少なくともPASに対しては貧溶媒である溶媒)を沈降剤として添加して、PASや無機塩等の固体状生成物を沈降させ、これらを濾別、洗浄、乾燥する方法、或いは、(3)重合反応終了後、反応混合物に反応溶媒(又は低分子ポリマーに対して同等の溶解度を有する有機溶媒)を加えて攪拌した後、濾過して低分子量重合体を除いた後、水、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類などの溶媒で1回または2回以上洗浄し、その後中和、水洗、濾過および乾燥をする方法等が挙げられる。

【0062】

尚、上記(1)～(3)に例示したような後処理方法において、PAS樹脂の乾燥は真空中で行なってもよいし、空気中あるいは窒素のような不活性ガス雰囲気中に行なってもよい。

【0063】

この様にして得られたPAS樹脂は、そのまま各種成形材料等に利用可能であるが、空気あるいは酸素富化空気中あるいは減圧条件下で熱処理を行い、酸化架橋させてもよい。この熱処理の温度は、目標とする架橋処理時間や処理する雰囲気によっても異なるものの、180℃～270℃の範囲であることが好ましい。また、前記熱処理は押出機等を用いてPAS樹脂の融点以上で、PAS樹脂を溶融した状態で行ってもよいが、PASの熱劣化の可能性が高まるため、融点プラス100℃以下で行うことが好ましい。

【0064】

以上詳述した本発明の製造方法によって得られたPAS樹脂は、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形の如き各種溶融加工法により、耐熱性、成形加工性、寸法安定性等に優れた成形物に加工することが出来る。

【0065】

また、本発明により得られたPAS樹脂は、更に強度、耐熱性、寸法安定性等の性能を更に改善するために、各種充填材と組み合わせたPAS樹脂組成物として使用することが出来る。充填材としては、特に制限されるものではないが、例えば、繊維状充填材、無機充填材等が挙げられる。繊維状充填材としては、ガラス繊維、炭素繊維、シランガラス繊維、セラミック繊維、アラミド繊維、金属繊維、チタン酸カリウム、炭化珪素、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム等の繊維、ウォラストナイト等の天然繊維等が使用出来る。また無機充填材としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、クレー、パイロフェライト、ベン

10

20

30

40

50

トナイト、セリサイト、ゼオライト、マイカ、雲母、タルク、アタルパルジャイト、フェライト、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ガラスビーズ等が使用出来る。また、成形加工の際に添加剤として離型剤、着色剤、耐熱安定剤、紫外線安定剤、発泡剤、防錆剤、難燃剤、滑剤等の各種添加剤を含有せしめることが出来る。

【0066】

更に、本発明により得られたPAS樹脂は、用途に応じて、適宜、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリアリーレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ四弗化エチレン、ポリ二弗化エチレン、ポリスチレン、ABS樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、液晶ポリマー等の合成樹脂、或いは、ポリオレフィン系ゴム、弗素ゴム、シリコンゴム等のエラストマーを配合したPAS樹脂組成物として使用してもよい。

10

【0067】

本発明の製造方法で得られるPAS樹脂は、PAS樹脂の本来有する耐熱性、寸法安定性等の諸性能も具備しているので、例えば、コネクタ、プリント基板及び封止成形品等の電気・電子部品、ランプリフレクター及び各種電装品部品などの自動車部品、各種建築物、航空機及び自動車などの内装用材料、あるいはOA機器部品、カメラ部品及び時計部品などの精密部品等の射出成形若しくは圧縮成形、若しくはコンボジット、シート、パイプなどの押出成形、又は引抜成形などの各種成形加工用の材料として、或いは繊維若しくは

20

【実施例】

【0068】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

【0069】

(溶融粘度の測定法)

得られた重合体の溶融粘度 (η) は、島津製作所製フローテスターを用い、300℃、20 kgf/cm²、L/D=10で6分間保持した後に測定した値である。

【0070】

30

実施例1

(脱水工程：無水硫化ナトリウム組成物の製造工程)

圧力計、温度計、コンデンサー、デカンターを連結した攪拌翼付きジルコニウムライニングの1リットルオートクレーブにp-ジクロロベンゼン(以下、p-DCBと略す) 220.5g(1.5モル)、NMP 29.7g(0.3モル)、加熱により溶融させた68質量% NaSH水溶液 123.6g(1.5モル)、及び48質量% NaOH水溶液 125.0g(1.5モル)を仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気下で173℃まで2時間掛けて昇温して、水 123.5gを留出させた後、釜を密閉した。その際、共沸により留出したDCBはデカンターで分離して、随時釜内に戻した。脱水終了後の釜内は微粒子状の無水硫化ナトリウム組成物がDCB中に分散した状態であった。

40

【0071】

(重合工程：PPSの製造工程)

上記脱水工程終了後に、内温を160℃に冷却し、NMP 416.3g(4.2モル)と塩化リチウム 12.7g(0.3モル)を仕込み、220℃まで昇温し、2時間攪拌した後、250℃まで昇温し、1時間攪拌した。最終圧力は0.28MPaであった。冷却後、得られたスラリーを3リットルの水に注いで80℃で1時間攪拌した後、濾過した。このケーキを再び3リットルの温水で1時間攪拌し、洗浄した後、濾過した。この操作を4回繰り返し、濾過後、熱風乾燥機内で120℃で一晩乾燥して白色の粉末状のPPS 154gを得た。このポリマーの300℃における溶融粘度は163Pa・sであった。

【0072】

50

実施例 2

重合工程において塩化リチウムの代わりに酢酸リチウム 19.8 g (0.3 モル) を使用した以外は実施例 1 と同じ操作を行った。白色の粉末状の PPS 154 g を得た。このポリマーの 300 °C における溶融粘度は 141 Pa・s であった。

【0073】

比較例 1

重合工程において塩化リチウムを使用しなかった以外は実施例 1 と同じ操作を行った。白色の粉末状の PPS 154 g を得た。このポリマーの 300 °C における溶融粘度は 66 Pa・s であった。

【0074】

10

実施例 3

重合工程において、NMP 565.0 g (5.7 モル) と塩化リチウム 19.0 g (0.45 モル) を仕込み、200 °C から 250 °C まで徐々に昇温し、2 時間攪拌した以外は実施例 1 と同じ操作を行った。白色の粉末状の PPS 156 g を得た。このポリマーの 300 °C における溶融粘度は 532 Pa・s であった。

【0075】

比較例 2

圧力計、温度計、コンデンサーを連結した攪拌翼付きジルコニウムライニングの 1 リットルオートクレーブに NMP 446.0 g (4.5 モル)、加熱により溶融させた 68 質量% NaSH 水溶液 123.6 g (1.5 モル)、48 質量% NaOH 水溶液 125.0 g (1.5 モル)、及び塩化リチウム 12.7 g (0.3 モル) を仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気下で 205 °C まで昇温して、水 101.9 g を留出させた。その後、反応系を密閉し、内温を 160 °C まで冷却して、p-DCB 220.5 g (1.5 モル) を仕込み、更に、220 °C まで昇温し、2 時間攪拌した後、250 °C まで昇温し、1 時間攪拌した。最終圧力は 0.88 MPa であった。冷却後、得られたスラリーを 3 リットルの水に注いで 80 °C で 1 時間攪拌した後、濾過した。このケーキを再び 3 リットルの温水で 1 時間攪拌し、洗浄した後、濾過した。この操作を 4 回繰り返し、濾過後、熱風乾燥機内で 120 °C で一晩乾燥して白色の粉末状の PPS 154 g を得た。このポリマーの 300 °C における溶融粘度は 30 Pa・s であった。

20

フロントページの続き

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 特開2005-054181 (JP, A)
特開2003-212997 (JP, A)
特開平08-231723 (JP, A)
特開平02-151631 (JP, A)
特開平02-107637 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 75/02