



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0087701  
(43) 공개일자 2024년06월19일

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C08K 5/544 (2006.01) C08G 75/0209 (2016.01)<br/>C08K 5/5435 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)<br/>C08L 81/02 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C08K 5/544 (2022.05)<br/>C08G 75/0209 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7009122</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년09월12일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년03월19일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/034017</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/053917<br/>국제공개일자 2023년04월06일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2021-157379 2021년09월28일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>도레이 카부시키가이샤<br/>일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌<br/>2조메 1-1</p> <p>(72) 발명자<br/>아타라시, 토모히로<br/>일본국 4558502 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에<br/>쵸 9-1 도레이 카부시키가이샤 나고야 플랜트 내<br/>야마노우에, 히사시<br/>일본국 4558502 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에<br/>쵸 9-1 도레이 카부시키가이샤 나고야 플랜트 내<br/>사이토, 케이<br/>일본국 4558502 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에<br/>쵸 9-1 도레이 카부시키가이샤 나고야 플랜트 내</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인 무한</p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물 및 성형품

(57) 요약

(A) 폴리아릴렌설파이드 100중량부에 대해, (B) 에폭시기, 아미노기, 및 이소시아네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 유기 실란 커플링제를 0.1 ~ 5중량부 배합하여 이루어지는 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물로서, 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드는, 분자량 분포 곡선에서의 분자량 100부터 10,000까지의 누적 적분값을 100으로 했을 때에, 분자량 4,000에서의 누적 적분값이 48 이상 53 이하이며, 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드의 멜트 플로우 레이트를 MFR1로 하고, 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드와 에폭시 실란 커플링제를 중량비 100:1로 혼합하여 315.5℃에서 5분간 가열 후의 멜트 플로우 레이트를 MFR2로 한 경우에, MFR2 / MFR1로 나타내는 변화율이 0.085 이하인 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물. 기계 강도 및 인성이 우수함과 함께, 성형 가공성이 우수한 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류

*C08K 5/5435* (2013.01)

*C08L 23/08* (2013.01)

*C08L 81/02* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(A) 폴리아릴렌설파이드 100중량부에 대해, (B) 에폭시기, 아미노기, 및 이소시아네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 유기 실란 커플링제를 0.1 ~ 5중량부 배합하여 이루어지는 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물로서, 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드는, 분자량 분포 곡선에서의 분자량 100부터 10,000까지의 누적 적분값을 100으로 했을 때에, 분자량 4,000에서의 누적 적분값이 48 이상 53 이하이며, 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드의 멜트 플로우 레이트를 MFR1로 하고, 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드와 에폭시 실란 커플링제를 중량비 100:1로 혼합하여 315.5℃에서 5분간 가열 후의 멜트 플로우 레이트를 MFR2로 한 경우에,  $MFR2 / MFR1$ 로 나타내는 변화율이 0.085 이하인 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

#### 청구항 2

(A) 폴리아릴렌설파이드 100중량부에 대해, (C) 올레핀계 엘라스토머를 1 ~ 50중량부 배합하여 이루어지는 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물로서, 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드는, 분자량 분포 곡선에서의 분자량 100부터 10,000까지의 누적 적분값을 100으로 했을 때에, 분자량 4,000에서의 누적 적분값이 48 이상 53 이하이며, 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드의 멜트 플로우 레이트를 MFR1로 하고, 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드와 에폭시 실란 커플링제를 중량비 100:1로 혼합하여 315.5℃에서 5분간 가열 후의 멜트 플로우 레이트를 MFR2로 한 경우에,  $MFR2 / MFR1$ 로 나타내는 변화율이 0.085 이하인 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 상구조에서, (A) 폴리아릴렌설파이드는 연속상, (C) 올레핀계 엘라스토머는 도상을 구성하고, (C) 올레핀계 엘라스토머의 수평균 분산 입자경은 10 ~ 300nm인, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (A) 폴리아릴렌설파이드는, 가교 구조를 갖는, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

가교 구조를 갖는 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드를, 250℃에서 20배 중량의 1-클로로나프탈렌에 5분간 걸쳐 용해하고, 포어 사이즈 1 $\mu$ m의 PTFE 멤브레인 필터로 열시 가압 여과했을 때의 잔사량이 4.0중량% 이하인, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물로 이루어지는 성형품.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 성형품은, 화장실 관련 부품, 급탕기 관련 부품, 목욕탕 관련 부품, 펌프 관련 부품, 바닥 난방 관련 부품, 및 수도 미터 관련 부품에서 선택되는 어느 하나의 수회용 배관 부품인, 성형품.

#### 청구항 8

제6항에 있어서,

상기 성형품은, 일차 전지 또는 이차 전지의 절연판, 및 봉지용 개스킷에서 선택되는 어느 하나인, 성형품.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 기계 강도 및 인성(靱性)이 우수함과 함께, 성형 가공성이 우수한 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물 및 그 성형품에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 폴리아릴렌설파이드(이하, PAS라고 약기하는 경우도 있음)는, 고(高)내열성의 슈퍼 엔지니어링 플라스틱에 속하고, 기계적 강도, 강성(剛性), 난연성(難燃性), 내약품성, 전기 특성 및 치수 안정성 등이 우수한 점에서, 각종 전기·전자 부품, 가전 부품, 자동차 부품 및 기계 부품 등의 용도에 폭넓게 사용되고 있다.

[0003] 한편, PAS에 요구되는 성능은 해마다 고도화되어, 기계 강도나 인성의 추가적인 향상과 함께, 우수한 용융 성형 가공성이 요구되어져 왔다.

[0004] 특허문헌 1에는, 폴리아릴렌설파이드 수지와, 알콕시실란 화합물을 독립적으로 용융 혼련기에 연속적으로 공급하는 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 제조 방법이 개시되어 있다.

[0005] 특허문헌 2에는, 폴리페닐렌설파이드 수지에, 에틸렌· $\alpha$ -올레핀계 공중합체를 배합한 폴리페닐렌설파이드 수지 조성물이 개시되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2008-24740호 공보  
(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2000-198923호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 특허문헌 1에서는, 폴리아릴렌설파이드 수지에 알콕시실란 화합물을 배합함으로써, 용융 점도를 효율적으로 높여, 사출 성형, 블로우 성형, 파이프 성형 등의 성형 가공 특성을 개선하고 있지만, PAS 중의 올리고머성 불순물이 많기 때문에, 용융 점도의 상승은 한정적이며, 또한, 기계 강도, 인성이 우수한 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물이 얻어지기 어려운 과제가 있었다.

[0008] 특허문헌 2에서는, 폴리페닐렌설파이드 수지에 에틸렌· $\alpha$ -올레핀계 공중합체를 배합함으로써, 내충격성과 성형 가공성을 밸런스화하고 있지만, 폴리페닐렌설파이드 중의 올리고머성 불순물이 지나치게 적기 때문에, 용융 점도가 상승하기 쉽고, 성형 가공성이 저하되는 과제가 있었다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 상기 문제점을 해결하기 위해 예의(銳意) 검토를 거듭한 결과, 본 발명에 이르렀다. 즉 본 발명은, 하기를 제공하는 것이다.

[0010] (1) (A) 폴리아릴렌설파이드 100중량부에 대해, (B) 에폭시기, 아미노기 및 이소시아네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 유기 실란 커플링제를 0.1 ~ 5중량부 배합하여 이루어지는 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물로서, 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드는, 분자량 분포 곡선에서의 분자량 100부터 10,000까지의 누적 적분값을 100으로 했을 때에, 분자량 4,000에서의 누적 적분값이 48 이상 53 이하이며, 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드의 멜트 플로우 레이트를 MFR1로 하고, 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드와 에폭시 실란 커플링제를 중량비 100:1로 혼합하여 315.5℃에서 5분간 가열 후의 멜트 플로우 레이트를 MFR2로 한 경우에, MFR2 / MFR1로 나타내는 변화율이 0.085 이하인 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

- [0011] (2) (A) 폴리아릴렌설파이드 100중량부에 대해, (C) 올레핀계 엘라스토머를 1 ~ 50중량부 배합하여 이루어지는 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물로서, 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드는, 분자량 분포 곡선에서의 분자량 100부터 10,000까지의 누적 적분값을 100으로 했을 때에, 분자량 4,000에서의 누적 적분값이 48 이상 53 이하이며, 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드의 멜트 플로우 레이트를 MFR1로 하고, 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드와 에폭시 실란 커플링제를 중량비 100:1로 혼합하여 315.5℃에서 5분간 가열 후의 멜트 플로우 레이트를 MFR2로 한 경우에, MFR2 / MFR1로 나타내는 변화율이 0.085 이하인 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.
- [0012] (3) 상기 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 상(相)구조에서, (A) 폴리아릴렌설파이드는 연속상, (C) 올레핀계 엘라스토머는 도상(島相)을 구성하고, (C) 올레핀계 엘라스토머의 수평균 분산 입자경은 10 ~ 300nm인 (2)에 기재된 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.
- [0013] (4) 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드는, 가교 구조를 갖는 (1) 내지 (3) 중 어느 것에 기재된 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.
- [0014] (5) 가교 구조를 갖는 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드를, 250℃에서 20배 중량의 1-클로로나프탈렌에 5분간 걸쳐 용해하고, 포어 사이즈(pore size) 1 $\mu$ m의 PTFE 멤브레인 필터로 열시(熱時) 가압 여과했을 때의 잔사량이 4.0중량% 이하인 (4)에 기재된 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.
- [0015] (6) (1) 내지 (5) 중 어느 것에 기재된 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물로 이루어지는 성형품.
- [0016] (7) 상기 성형품은, 화장실 관련 부품, 급탕기 관련 부품, 목욕탕 관련 부품, 펌프 관련 부품, 바닥 난방 관련 부품, 및 수도 미터 관련 부품에서 선택되는 어느 하나의 수회용(水廻用) 배관 부품인 (6)에 기재된 성형품.
- [0017] (8) 상기 성형품은, 일차 전지 또는 이차 전지의 절연판, 및 봉지용(封止用) 개스킷에서 선택되는 어느 하나인 (6)에 기재된 성형품.

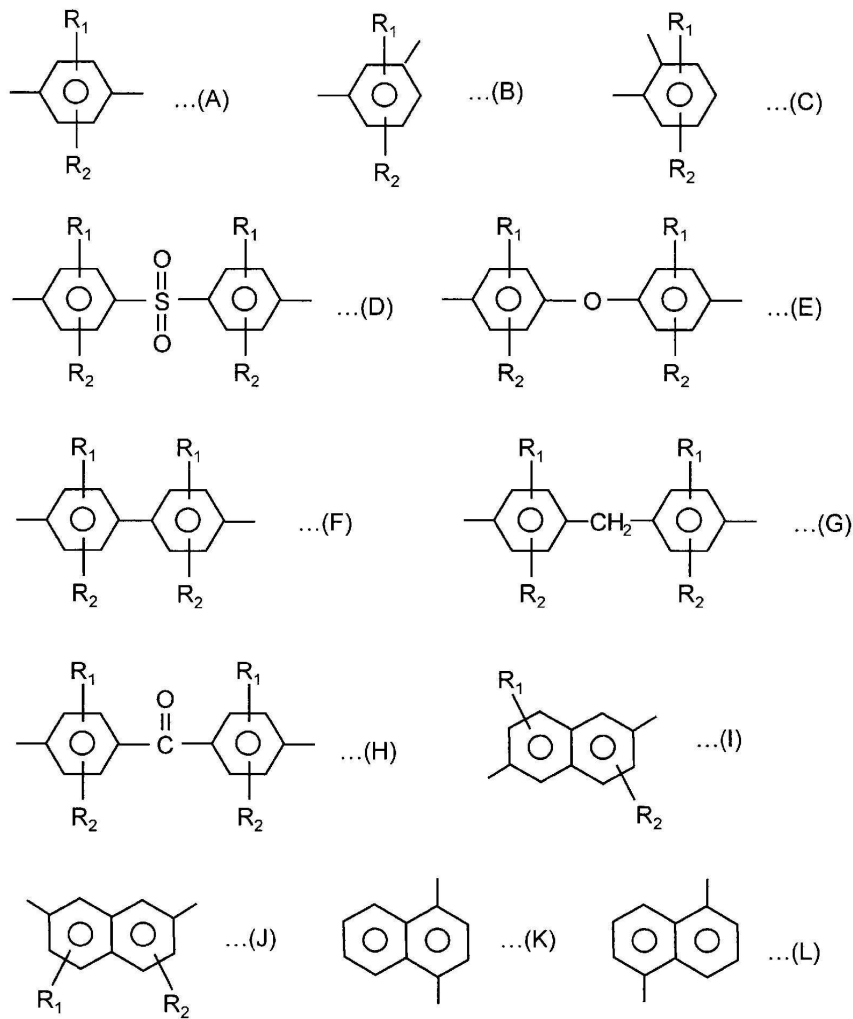
### 발명의 효과

- [0018] 본 발명에 의하면, 성형품의 기계 강도, 특히 인성이 향상됨과 함께, 성형 시에 있어서의 가스 발생이 적으며 (저(低)가스) 또한 유동성이 우수한(양(良)유동) 점에서, 성형 가공성이 향상된 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 제공할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 본 발명의 실시형태를 상세하게 설명한다.
- [0020] (A) 폴리아릴렌설파이드
- [0021] (1) 화학 구조와 분자량
- [0022] 본 발명에서의 폴리아릴렌설파이드란, 식 -(Ar-S)-의 반복 단위를 주요 구성 단위로 하는 호모폴리머 또는 코폴리머이다. Ar로서는 하기 식(A) 내지 식(L) 등으로 표시되는 단위 등이 있지만, 식(A)이 특히 바람직하다.

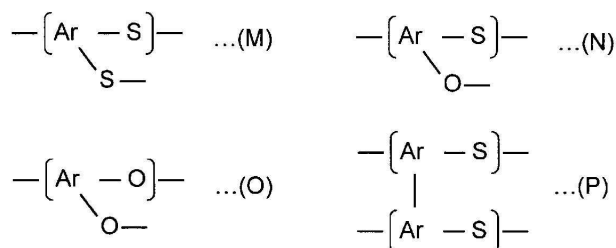
[0023] [화 1]



[0024]

[0025] ( $R_1$ ,  $R_2$ 은 수소, 알킬기, 알콕시기, 할로겐기에서 선택된 치환기이며,  $R_1$ 과  $R_2$ 은 동일해도 달라도 됨). 이 반복 단위를 주요 구성 단위로 하는 한, 하기 식(M) 내지 식(P) 등으로 표시되는 소량의 분기 단위 또는 가교 단위를 포함할 수 있다. 이들 분기 단위 또는 가교 단위의 공중합량은,  $-(\text{Ar-S})-$  단위 1몰당 0몰% 이상 1몰% 이하의 범위인 것이 바람직하다.

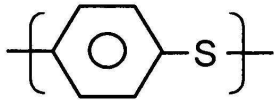
[0026] [화 2]



[0027]

[0028] 또한, 본 발명에서의 PAS는 상기 반복 단위를 포함하는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 및 그들의 혼합물이어도 좋다. 이들의 대표적인 것으로서, 폴리아릴렌설파이드, 폴리아릴렌설파이드설폰, 폴리아릴렌설파이드케톤, 이들의 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 및 그들의 혼합물 등을 들 수 있다. 특히 바람직한 PAS로서는, 폴리머의 주요 구성 단위로서 하기 식으로 표시되는 p-아릴렌 단위를 90몰 퍼센트 이상 함유하는 폴리아릴렌설파이드, 폴리아릴렌설파이드설폰, 폴리아릴렌설파이드케톤을 들 수 있다.

[0029] [화 3]



[0030]

[0031] 이들 PAS의 분자량에 특별히 제한은 없지만, 일반적인 PAS의 중량 평균 분자량 Mw로서 5,000 ~ 1,000,000을 예시할 수 있고, 7,500 ~ 500,000이 바람직하고, 10,000 ~ 100,000을 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 또, 본 발명에서의 PAS의 분자량 측정은, 사이즈 배제 크로마토그래피(SEC)의 일종인 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 실시한다. 또한, 중량 평균 분자량 Mw와 상관되는 것이 알려지는 용융 점도에 대해서는, 상기한 바람직한 Mw로부터, 0.1 ~ 1,000Pa·s(300℃, 전단 속도 1,000 / 초)의 범위를 예시할 수 있고, 0.1 ~ 500Pa·s의 범위를 바람직하게 예시할 수 있다. 분자량이나 용융 점도가 상기 바람직한 범위에 있는 PAS는, 성형 가공성이 우수하며, 많은 용도에서 바람직하게 이용되는 경향이 있다.

[0032] 이하에, 본 발명에서 이용하는 PAS의 제조 방법을 기술한다. 우선, 사용하는 설파이드화제, 디할로젠화 방향족 화합물, 유기 극성 용매 및 계 내에 존재하는 물에 대해서 설명한다.

[0033] (2) 설파이드화제

[0034] 본 발명에서 이용되는 설파이드화제란, 디할로젠화 방향족 화합물에 설파이드 결합을 도입할 수 있는 것이면 좋고, 예를 들면 알칼리 금속 황화물, 알칼리 금속 수황화물을 들 수 있다. 알칼리 금속 황화물의 구체예로서는, 예를 들면 황화나트륨, 황화칼륨, 황화리튬, 황화루비듐, 황화세슘 등을 들 수 있고, 그 중에서도 황화나트륨이 바람직하게 이용된다. 이들 알칼리 금속 황화물은, 수화물 또는 수성 혼합물로서, 혹은 무수물의 형태로 이용할 수 있다.

[0035] 알칼리 금속 수황화물의 구체예로서는, 예를 들면 수황화나트륨, 수황화칼륨, 수황화리튬, 수황화루비듐, 수황화세슘 등을 들 수 있고, 그 중에서도 수황화나트륨이 바람직하게 이용된다. 이들 알칼리 금속 수황화물은, 수화물 또는 수성 혼합물로서, 혹은 무수물의 형태로 이용할 수 있다.

[0036] 설파이드화제와 함께, 알칼리 금속 수산화물 및 / 또는 알칼리 토류 금속 수산화물을 병용하는 것도 가능하다. 알칼리 금속 수산화물의 구체예로서는, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 수산화루비듐, 수산화세슘 등을, 알칼리 토류 금속 수산화물의 구체예로서는, 예를 들면 수산화칼슘, 수산화스트론튬, 수산화바륨 등을 들 수 있고, 그 중에서도 수산화나트륨이 바람직하게 이용된다.

[0037] 설파이드화제로서, 알칼리 금속 수황화물을 이용하는 경우, 알칼리 금속 수산화물을 동시에 사용하는 것이 특히 바람직하지만, 이 사용량은 알칼리 금속 수황화물 1몰에 대해 0.95몰 이상 1.20몰 이하가 바람직하고, 1.00몰 이상 1.15몰 이하가 보다 바람직하고, 1.005몰 이상 1.100몰 이하를 더 바람직한 범위로서 예시할 수 있다. 또, 설파이드화제는 어느 타이밍에 계 내에 도입해도 문제없지만, 후술하는 탈수 조작을 행하기 전에 도입하는 것이 바람직하다.

[0038] (3) 디할로젠화 방향족 화합물

[0039] 본 발명에서 이용되는 디할로젠화 방향족 화합물이란, 방향환을 가지며, 또한, 1분자 중에 할로겐 원자를 2개 가지며, 또한 분자량이 1,000 이하인 화합물을 말한다. 구체예로서는, p-디클로로벤젠, m-디클로로벤젠, o-디클로로벤젠, p-디브로모벤젠, m-디브로모벤젠, o-디브로모벤젠, 1-브로모-4-클로로벤젠, 1-브로모-3-클로로벤젠 등의 디할로젠화벤젠, 및 1-메톡시-2,5-디클로로벤젠, 1-메틸-2,5-디클로로벤젠, 1,4-디메틸-2,5-디클로로벤젠, 1,3-디메틸-2,5-디클로로벤젠, 3,5-디클로로벤조산 등의 할로겐 이외의 치환기도 포함하는 디할로젠화벤젠, 및 1,4-디클로로나프탈렌, 1,5-디클로로나프탈렌, 4,4'-디클로로비페닐, 4,4'-디클로로디페닐에테르, 4,4'-디클로로디페닐설펜, 4,4'-디클로로디페닐케톤 등의 디할로젠화 방향족 화합물 등을 들 수 있고, 그 중에서도, p-디클로로벤젠으로 대표되는 p-디할로젠화벤젠을 주성분으로 하는 디할로젠화 방향족 화합물이 바람직하다. 특히 바람직하게는, p-디클로로벤젠을 80 ~ 100몰% 포함하는 것이며, 더 바람직하게는 90 ~ 100몰% 포함하는 것이다. 또한, PAS 공중합체를 제조하기 위해 서로 다른 2종 이상의 디할로젠화 방향족 화합물을 조합하여 이용하는 것도 가능하다.

[0040] 디할로젠화 방향족 화합물의 사용량은, 설파이드화제의 황 1몰당 0.1몰 이상 3몰 이하가 바람직하고, 0.5몰 이상 2몰 이하가 보다 바람직하고, 0.9몰 이상 1.2몰 이하를 더 바람직하게 예시할 수 있다. 디할로젠화 방향족

화합물의 사용량이 상기의 바람직한 범위에서는, PAS의 분자량을 본 발명의 바람직한 영역으로 제어하기 쉬우며, 또한, PAS 중의 클로로포름 추출 성분량이 적은 PAS를 얻을 수 있다.

[0041] 또, 디할로젠화 방향족 화합물은 어느 타이밍에 계 내에 도입해도 문제없지만, 후술하는 탈수 조작을 행한 후에 도입하는 것이 바람직하다. 또한, 투입 방법으로는, 일괄로 전량(全量)을 투입하는 방법뿐만 아니라, 단계적으로 도입하는 방법 등도 채용 가능하다.

[0042] (4) 유기 극성 용매

[0043] 본 발명에서는 반응 용매로서 유기 극성 용매를 이용하지만, 그 중에서도 반응의 안정성이 높은 유기 아미드 용매를 이용하는 것이 바람직하다. 구체예로서는, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-시클로헥실-2-피롤리돈 등의 N-알킬피롤리돈류, N-메틸-ε-카프로락탐 등의 카프로락탐류, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 헥사메틸인산트리아미드, 디메틸설펜, 테트라메틸렌설펜 등으로 대표되는 에프포틱 유기 용매 등을 들 수 있고, 더욱이는, 이들의 혼합물 등도 사용할 수 있지만, 그 중에서도 N-메틸-2-피롤리돈이 바람직하게 이용된다.

[0044] 본 발명에서의 유기 극성 용매의 사용량은, 반응계의 유기 극성 용매량이, 설파이드화제의 황 1몰당 0.5몰 이상 10몰 이하가 바람직하고, 2몰 이상 8몰 이하를 보다 바람직한 범위로서 예시할 수 있다. 유기 극성 용매량이 상기 바람직한 범위이면 바람직하지 않은 반응이 일어나기 어려워져, 중합도가 올라가기 쉬운 경향이 있다. 여기에서 반응계의 유기 극성 용매량은, 반응계 내에 도입한 유기 극성 용매량으로부터, 반응계 외로 제거된 유기 극성 용매량을 뺀 양이다. 또, 유기 극성 용매는 어느 타이밍에 계 내에 도입해도 문제없지만, 후술하는 탈수 조작을 행한 경우는 유기 극성 용매의 일부가 계 외로 비산(飛散)하는 경향이 있기 때문에, 탈수 조작 전에, 탈수에 필요한 최소한의 양을 도입해 두고, 탈수 조작이 완료된 후에 상기의 바람직한 사용량이 되도록 추가로 도입하는 방법이 바람직하게 채용된다.

[0045] (5) 물

[0046] 본 발명에서의 물은, 원료 투입 시에 직접 첨가한 물, 투입한 설파이드화제, 디할로젠화 방향족 화합물, 유기 극성 용매에 부수하여 도입된 물, 반응의 과정에서 생성된 물 등을 가리키며, 반응 개시 시에 계 내에 존재하는 수분량은, 상기의 합계로부터, 탈수 조작으로 계 외로 증류 제거(留去)한 물을 뺀 것으로서 정의한다. 본 발명에서의 물의 존재는, 설파이드화제의 유기 극성 용매에 대한 용해성을 높여 반응 촉진에 기여하는 효과가 있는 한편, 과잉의 수분에 대해서는 설파이드화제의 구핵성(求核性)을 저하시켜 반응 지연시키거나, 계 내 압력을 상승시키는 영향이 있기 때문에, 계 내에 존재하는 수분량은, 바람직한 범위로 제어하는 것이 중요하다.

[0047] 반응 개시 시에 계 내에 존재하는 수분량의 바람직한 범위는, 하한으로서, 설파이드화제의 황 1몰당 0몰에 가까울수록 바람직하지만, 본 발명을 실시하는데 있어서의 실질적 하한으로서 설파이드화제의 황 1몰당 0.01몰 이상을 예시할 수 있다. 또한, 상한으로서, 2.5몰 이하가 바람직하고, 2.0몰 이하를 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 반응 개시 시의 수분량이 상기한 바람직한 범위에서는, 반응 속도가 빨라, 부생성물을 억제할 수 있는 경향이 있다. 또한 계 내의 압력 상승이 억제되어, 고내압 설비의 도입에 관련되는 비용도 저감할 수 있는 경향이 있다.

[0048] 본 발명에서, 반응 개시 시의 수분량이 상기 바람직한 수분량을 초과하는 경우는, 탈수 조작에 의해 반응계 내의 수분량을 줄이는 조작을 행하여, 수분량을 조정하는 것이 가능하다. 탈수 조작을 행하는 방법에 특별히 제한은 없고, 투입하는 원료에 대해서 미리 탈수를 행해 두는 방법이나, 설파이드화제, 디할로젠화 방향족 화합물, 유기 극성 용매 중 어느 1종, 또는 2종 이상의 성분이 미첨가 상태의 혼합물에 대하여 탈수를 행하는 방법이나, 설파이드화제, 디할로젠화 방향족 화합물, 유기 극성 용매를 포함하는 혼합물을 조제 후에 탈수를 행하는 방법 등, 어느 방법도 채용할 수 있지만, 가열에 의해 비산하기 쉬운 디할로젠화 방향족 화합물의 사용량을 정밀하게 제어하는 관점에서, 디할로젠화 방향족 화합물이 미첨가 상태의 혼합물에 대해서 탈수 조작을 행하는 방법이 바람직하게 채용된다. 이때, 혼합물을 가열하는 온도는, 사용하는 설파이드화제와 유기 극성 용매의 조합, 또한, 수분과의 비율 등에 따라라도 다양하게 변화하기 때문에 명확하게는 지정할 수 없지만, 하한으로서, 150℃ 이상을 예시할 수 있고, 바람직하게는 160℃ 이상, 보다 바람직하게는 170℃ 이상을 예시할 수 있다. 또한, 상한으로서, 250℃ 이하를 예시할 수 있고, 바람직하게는 230℃ 이하를 예시할 수 있다. 탈수를 행할 때의 가열 온도가 상기한 바람직한 범위에서는, 투입한 설파이드화제가 황화수소로서 계 외로 비산하는 것을 억제하면서, 효율적으로 탈수를 행할 수 있다. 또한, 탈수를 행할 때의 압력 조건에 대해서도 특별히 제한은 없고, 상압, 감압, 가압 중 어느 조건도 채용할 수 있지만, 보다 효율적으로 수분을 증류 제거하기 위해서

는 상압 또는 감압하가 바람직하다. 여기에서 상압이란 대기의 표준 상태 근방에서의 압력을 말하며, 약 25℃ 근방의 온도, 절대압으로 101kPa 근방의 대기압 조건을 말한다. 또한, 계 내 분위기는 비산화성 조건인 것이 바람직하고, 질소, 헬륨, 및 아르곤 등의 불활성 가스 분위기인 것이 바람직하고, 특히, 경제성 및 취급의 용이성의 관점에서는 질소 분위기가 보다 바람직하다.

[0049] (6) 폴리아릴렌설파이드의 제조 방법

[0050] 본 발명에서는, 적어도 설파이드화제, 디할로젠화 방향족 화합물, 및 유기 극성 용매를 포함하는 혼합물을 가열하여 반응시켜 PAS를 생성하고, 이 PAS를 생성하는 반응의 종료 후에 이하의 공정 1, 2, 3 및 4를 행하여 PAS를 얻는 것이 바람직하다.

[0051] 공정 1: 반응의 종료 시에 얻어진 반응 혼합물로부터 유기 극성 용매를 증류 제거시켜 PAS를 포함하는 고형분을 얻는 공정.

[0052] 공정 2: 공정 1에 이어, PAS를 포함하는 고형분을 물로 세정하는 공정.

[0053] 공정 3: 공정 2에 이어, PAS를 유기 용매로 세정하여, PAS 중의 클로로포름 추출 성분량을 1.7중량% 이하로 하는 공정.

[0054] 공정 4: 공정 3에 이어, PAS 1kg당 0.2L / 분 이상의 유량으로 불활성 가스를 플로우하면서 가열하여 공정 3에서 사용한 유기 용매를 증류 제거하는 공정.

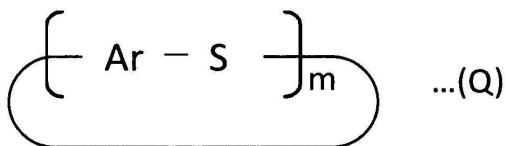
[0055] 이하, 이들의 상세에 대해서 설명한다.

[0056] (6-1) 클로로포름 추출 성분

[0057] 본 발명에서의 클로로포름 추출 성분이란, 주로 PAS에 포함되는 올리고머 성분을 말하며, 환식 PAS와 선상(線狀) PAS 올리고머로 이루어지는 성분이다. 또, 이들 성분의 비율에는 특별히 제한은 없다.

[0058] 여기에서, 환식 PAS란 식  $-(Ar-S)-$ 의 반복 단위를 주요 구성 단위로 하는 환식 화합물이며, 바람직하게는 상기 반복 단위를 80몰% 이상 함유하는 하기 일반식(Q)과 같은 화합물이다.

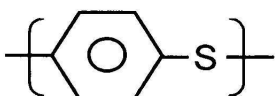
[0059] [화 4]



[0060] 여기에서 Ar로서는, 상기한 PAS의 경우와 마찬가지로, 상기 식(A) ~ 식(L) 등으로 표시되는 단위를 예시할 수 있지만, 그 중에서도 식(A)이 특히 바람직하다.

[0062] 또, 환식 PAS에서는 상기 식(A) ~ 식(L) 등의 반복 단위를 랜덤으로 포함해도 좋고, 블록으로 포함해도 좋고, 그들의 혼합물 중 어느 것이어도 좋다. 이들의 대표적인 것으로서, 환식 폴리아릴렌설파이드, 환식 폴리아릴렌설파이드설폰, 환식 폴리아릴렌설파이드케톤, 이들이 포함되는 환식 랜덤 공중합체, 환식 블록 공중합체 및 그들의 혼합물 등을 예시할 수 있다. 특히 바람직한 환식 PAS로서는, 주요 구성 단위로서 하기 식으로 표시되는 p-아릴렌설파이드 단위를 80몰% 이상, 특히 90몰% 이상 함유하는 환식 폴리아릴렌설파이드(이하, 환식 PAS라고 약기하는 경우도 있음)를 들 수 있다.

[0063] [화 5]



[0064] 환식 PAS의 상기 (Q) 식 중의 반복수 m에 특별히 제한은 없지만, 2 ~ 50이 바람직하고, 3 ~ 40이 보다 바람직하고, 4 ~ 30을 더 바람직한 범위로서 예시할 수 있다. 또한, 환식 PAS는, 단일의 반복수를 갖는 단독 화합물, 다른 반복수를 갖는 환식 PAS의 혼합물 중 어느 것이어도 좋지만, 다른 반복수를 갖는 환식 PAS의 혼합

물이 얻어지는 경우가 많다.

[0066] 또한, 선상 PAS 올리고머란, 식  $-(Ar-S)-$ 의 반복 단위를 주요 구성 단위로 하는 직쇄상 올리고머이며, Ar은 상기의 (A) 폴리아릴렌설파이드의 (1)항에서 나타낸 구조와 마찬가지로이다. 선상 PAS 올리고머의 주요 구성 단위의 반복수에 제한은 없지만, 클로로포름에 추출되는 성분으로서는, 반복수 2 ~ 20이 바람직하고, 반복수 2 ~ 10을 보다 바람직한 범위로서 예시할 수 있다. 또한, 선상 PAS 올리고머는, 단일의 반복수를 갖는 단독 화합물, 다른 반복수를 갖는 선상 PAS 올리고머의 혼합물 중 어느 것이어도 좋지만, 다른 반복수를 갖는 선상 PAS 올리고머의 혼합물이 얻어지는 경우가 많다.

[0067] 본 발명에서는, 성형 가공 시에 금형에 부착·퇴적되는 비교적 휘발성이 낮은(비점이 높은) 올리고머 성분을 저감함으로써 금형 오염이 적은 PAS를 이용하는 것이 바람직하지만, 이러한 올리고머 성분은 클로로포름 추출 성분과 거의 동등한 것이 확인되고 있다. 따라서, PAS 중의 클로로포름 추출 성분을 제거하여 저감하는 것이 바람직하다. 이 PAS 중의 클로로포름 추출 성분은 적으면 적을수록 성형 가공 시의 금형 오염이 저감되지만, PAS 중의 클로로포름 추출 성분량을 1.7중량% 이하까지 저감하면, 성형 가공 시의 금형 오염이 개선 경향이 되는 것을 발견했다. 따라서 본 발명에서는, 후술하는 공정 3에서, PAS를 유기 용매로 세정하여, PAS 중의 클로로포름 추출 성분량을 1.7중량% 이하까지 저감하는 것이 바람직하다. 또, PAS 중의 클로로포름 추출 성분량의 하한으로서는, 금형 오염을 저감하는 관점에서 적을수록 바람직하기 때문에, 클로로포름 추출 성분이 PAS 중에 전혀 포함되지 않는 0중량%가 가장 바람직하다. 한편, 상한으로서는, 1.2중량% 이하가 바람직하고, 1.0중량% 이하가 보다 바람직하다. PAS 중의 클로로포름 추출 성분량이 상기의 바람직한 범위에서는, PAS를 성형 가공했을 때의 금형 오염이 보다 명확하게 개선되는 경향이 있다.

[0068] 여기에서, 본 발명에서의 PAS 중의 클로로포름 추출 성분량은, PAS 10g을 칭량하여 취해 클로로포름 100g으로 3시간 속슬레 추출을 행하고, 이 추출액으로부터 클로로포름을 증류 제거 후에 얻어진 성분의 중량을 측정하고, 투입 폴리머 중량에 대한 비율로 산출한다.

[0069] 또, 본 발명에서, PAS 중의 클로로포름 추출 성분량은, PAS 성형 가공 시의 금형 오염을 적게 하는 관점에서는 적으면 적을수록 바람직하다고 기술했지만, 한편으로, PAS 중의 클로로포름 추출 성분은 각종 수지 중에 존재함으로써 용융 시의 용융 점도를 저하시키는 양(良)유동화 효과를 나타내는 것이 알려져 있기 때문에, 그 효과를 중시하는 경우는, 어느 정도의 양의 클로로포름 추출 성분이 PAS 중에 포함되어 있는 것을 허용하는 경우도 있다. 또한, 환식 PAS는, 그 환상(環狀)인 점에서 생기는 특성에 기초하는 고기능 재료나 기능 재료에의 응용 전개 가능성, 예를 들면 포접능을 갖는 화합물로서의 특성이나, 고분자량 직쇄상 고분자의 합성을 위한 유효한 모노머로서 다양한 활용 방법이 알려져 있으며, PAS로부터 제거·회수한 클로로포름 추출 성분은, 불필요물질로서 폐기할 뿐만 아니라, 필요에 따라 환식 PAS를 분리 회수하여 다른 용도로 활용하는 것도 가능하기 때문에, 그 점에서 공업적으로 바람직한 방법이라고 할 수 있다.

[0070] (6-2) PAS의 생성

[0071] 본 발명에서는, 적어도 설파이드화제, 디할로젠화 방향족 화합물, 및 유기 극성 용매를 포함하는 혼합물을 가열하여 반응시켜 PAS를 생성한다.

[0072] 본 발명에서 혼합물을 가열하여 반응시키는 온도는, 사용하는 원료의 종류나 양에 의존하기 때문에 일률적으로 규정할 수 없지만, 하한으로서, 120℃ 이상을 예시할 수 있고, 바람직하게는 180℃ 이상, 보다 바람직하게는 220℃ 이상, 더 바람직하게는 240℃ 이상을 예시할 수 있다. 한편, 상한으로서, 350℃ 이하를 예시할 수 있고, 바람직하게는 320℃ 이하, 보다 바람직하게는 310℃ 이하, 더 바람직하게는 300℃ 이하의 범위를 예시할 수 있다. 혼합물을 가열하여 반응시키는 온도가 상기 바람직한 범위에서는, 정상적인 물성을 나타내는 PAS를 보다 효율적으로 얻을 수 있다.

[0073] 여기에서, 혼합물을 가열하여 반응시키는 온도가, 혼합물의 상압에서의 환류 온도를 초과하는 경우, 그러한 온도에서 가열하는 방법으로서, 예를 들면, 상압을 초과하는 압력하에서 혼합물을 가열하는 방법이나, 내압성 용기에 혼합물을 넣고, 밀폐하여 가열하는 방법을 예시할 수 있다. 또 상압이란, 대기의 표준 상태 근방에서의 압력을 말하며, 대기의 표준 상태란, 약 25℃의 온도, 절대압으로 101kPa 근방의 대기압 조건을 말한다. 또한, 환류 온도란, 혼합물의 액체 성분이 비등과 응축을 반복하고 있는 상태의 온도이다. 또한, 본 발명에서의 반응은, 일정한 온도에서 행하는 반응, 단계적으로 온도를 올려 가는 다단계 반응, 혹은 연속적으로 온도를 변화시켜 가는 형식의 반응 중 어느 것이어도 상관없다.

[0074] 또한, 혼합물을 가열하여 반응시키는 시간은, 사용하는 원료의 종류나 양 혹은 반응 온도에도 의존하므로 일률

적으로 규정할 수 없지만, 하한으로서, 0.5시간 이상이 바람직하고, 1시간 이상을 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 또한, 상한으로서, 20시간 이내가 바람직하고, 10시간 이내를 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 혼합물을 가열하여 반응시키는 시간이 상기한 바람직한 범위에서는, 원료를 충분히 반응 소비할 수 있어, 보다 단시간에 효율적으로 PAS의 제조를 행할 수 있다.

[0075] 또한, 반응계 내의 압력은, 혼합물을 구성하는 원료, 조성, 반응 온도, 및 반응의 진행 정도에 따라서도 변화하기 때문에 일의적(一意的)으로 규정할 수는 없지만, 본 발명 실시의 바람직한 형태에서는, 본 발명의 반응 온도에서의 압력은, 하한으로서, 게이지압으로 0.25MPa 이상이 바람직하고, 0.3MPa 이상을 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 또한, 상한으로서, 5MPa 이하가 바람직하고, 3MPa 이하가 보다 바람직하고, 2MPa 이하를 더 바람직하게 예시할 수 있다. 반응계 내의 압력이 상기한 바람직한 범위에서는, 원료인 설파이드화제와 디할로젠화 방향족 화합물이 신속하게 반응 소비되는 경향이 있고, 또한, 고가의 내압 설비의 사용을 회피하기 쉬운 경향이 있다. 여기에서, 반응계 내의 압력을 상기한 바람직한 범위로 하기 위해, 반응 개시 전이나 반응 중 등 수의(隨意)의 단계에서, 바람직하게는 반응을 개시하기 전에, 불활성 가스에 의해 반응계 내를 가압해도 상관없다. 또, 여기에서 게이지압이란 대기압을 기준으로 한 상대 압력을 말하며, 절대압으로부터 대기압을 뺀 압력차와 동의(同意)이다.

[0076] 본 발명에서는, PAS를 생성하기 위해, 적어도 설파이드화제, 디할로젠화 방향족 화합물, 및 유기 극성 용매를 포함하는 혼합물을 가열하여 반응시키고, 이 반응 종료 후에, 이어서 후술하는 공정 1을 실시하는 것이 바람직하다. 본 발명에서의 「반응의 종료」란, 투입한 디할로젠화 방향족 화합물의 전화율이 97% 이상이 될 때까지 반응시킨 상태를 가리킨다. 이러한 전화율까지 디할로젠화 방향족 화합물을 반응시킨 후에, 이어서, 후술하는 공정 1을 실시함으로써, 얻어지는 PAS 중의 클로로포름 추출 성분량을 저감할 수 있다. 또, 본 발명에서는 디할로젠화 방향족 화합물의 전화율이 97% 이상이 된 시점에서 반응이 종료된 것으로 간주하지만, 반응을 더 계속하여 디할로젠화 방향족 화합물의 전화율을 보다 높이는 방법도 바람직하게 채용된다. 그 경우, 반응에 있어서의 디할로젠화 방향족 화합물의 전화율의 보다 바람직한 범위로서는, 하한으로서, 98% 이상이 보다 바람직하고, 98.5% 이상을 더 바람직하게 예시할 수 있다. 한편, 상한에 대해서는, 하기의 계산식의 사정상, 100%를 초과하는 경우도 있고, 사용한 디할로젠화 방향족 화합물의 양에 따라 변화하기 때문에 일률적으로 규정할 수 없지만, 사용한 디할로젠화 방향족 화합물이 모두 전화된 경우의 전화율이 바람직한 상한이라고 할 수 있다. 디할로젠화 방향족 화합물의 전화율이 상기한 바람직한 범위에 있는 경우, 보다 한층, 얻어지는 PAS 중의 클로로포름 추출 성분량이 저감되는 경향이 있다. 또, 본 발명에서는, 가스 크로마토그래피에 의해 반응액 중의 디할로젠화 방향족 화합물의 잔존량을 추정하여, 투입한 설파이드화제, 또는 투입한 디할로젠화 방향족 화합물의 양과의 비율로부터 디할로젠화 방향족 화합물의 전화율을 산출한다. 계산식은 이하와 같다.

[0077] (a) 디할로젠화 방향족 화합물을 설파이드화제에 대해 몰비로 과잉으로 사용한 경우

[0078] 디할로젠화 방향족 화합물의 전화율(%) = [투입한 디할로젠화 방향족 화합물의 양(몰) - 디할로젠화 방향족 화합물의 잔존량(몰)] / 투입한 설파이드화제의 양(몰) × 100

[0079] (b) 상기 (a) 이외의 경우

[0080] 디할로젠화 방향족 화합물의 전화율(%) = [투입한 디할로젠화 방향족 화합물의 양(몰) - 디할로젠화 방향족 화합물의 잔존량(몰)] / 투입한 디할로젠화 방향족 화합물의 양(몰) × 100

[0081] 여기에서, 투입한 설파이드화제의 양이란, 반응의 개시 시점에서 계 내에 존재한 설파이드화제의 양을 가리키며, 반응의 개시 전에 탈수 조작에 의해 일부의 설파이드화제가 황화수소로서 계 외로 제거된 경우는, 비산한 황화수소의 몰수를 고려한 다음, 반응의 개시 시점에서 계 내에 존재한 설파이드화제의 양을 추정한다.

[0082] 또한, 투입한 디할로젠화 방향족 화합물의 양이란, 반응의 개시 시점에서 계 내에 존재한 디할로젠화 방향족 화합물의 양을 가리키며, 반응의 개시 전에 탈수 조작에 의해 일부의 디할로젠화 방향족 화합물이 계 외로 제거된 경우는, 비산한 몰수를 고려한 다음, 반응의 개시 시점에서 계 내에 존재한 디할로젠화 방향족 화합물의 양을 추정한다.

[0083] (6-3) 공정 1

[0084] 본 발명에서의 공정 1은, PAS를 생성하는 반응에 의해 얻어진 반응 혼합물로부터 유기 극성 용매를 증류 제거시켜 PAS를 포함하는 고형분을 얻는 공정이다. 이 조작에 의해 얻어지는 고형물에는, PAS뿐만 아니라 부생염이나 미반응의 설파이드화제 등의 수용성 물질도 포함된다. 이 조작에 의해, 유기 극성 용매를 간편하게 회수할 수

있어, PAS 제조에 드는 비용을 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0085] 반응 혼합물로부터 유기 극성 용매를 증류 제거시켜 PAS를 포함하는 고형분을 얻는 방법에 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 얻어진 반응 혼합물을 유기 극성 용매의 비점 이상으로 가열함으로써 유기 극성 용매를 증류 제거시키는 방법이나, 용기 하부에 배출구(拔出口)를 구비한 내압 반응기를 이용하여 밀폐 상태에서 반응 혼합물의 가열을 행하고, 반응 혼합물을 상압에서의 비점 이상으로 가열된 상태에서 용기 하부의 배출구를 열어 상압 혹은 감압 분위기 중에 반응 혼합물을 배출함으로써, 유기 극성 용매를 순식간에 기화시켜 증류 제거하는 방법(플래시법) 등을 예시할 수 있다.

[0086] 공정 1에서 유기 극성 용매를 증류 제거하는 온도는, 사용한 유기 극성 용매의 비점 이상이면 특별히 제한은 없지만, 하한으로서는, 200℃ 이상이 바람직하고, 220℃ 이상이 보다 바람직하고, 220℃를 초과하는 온도를 더 바람직하게 예시할 수 있다. 한편, 상한으로서는, 250℃ 이하가 바람직하고, 240℃ 이하를 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 공정 1에서 유기 극성 용매를 증류 제거하는 온도가 상기의 바람직한 범위에서는, 비교적 단시간에 유기 극성 용매의 증류 제거가 완료되고, 또한, 생성된 PAS의 입자끼리 응착되는 것을 방지할 수 있어, 플래시 후에 얻어지는 고형분이 큰 덩어리가 되지 않고, 취급하기 쉬운 분말 입상(粒狀)이 되기 쉬운 경향이 있다. 또한, 얻어지는 PAS 입자의 비표면적이 증대하는 경향이 있고, 이 효과에 의해, 후술하는 공정 3에서 PAS를 유기 용매로 세정한 경우에, PAS 중의 클로로포름 추출 성분량을 보다 저감시키기 쉬운 경향이 있다. 여기에서, 공정 1에서 유기 극성 용매를 증류 제거하는 온도란, 용기의 온도가 아니라, 내온(內溫)을 의미한다.

[0087] 상술한 반응 혼합물을 유기 극성 용매의 비점 이상으로 가열함으로써 유기 극성 용매를 증류 제거시키는 경우의 압력 조건은, 상압, 감압, 가압 중 어느 조건도 채용할 수 있지만, 감압 조건을 채용하는 것이 바람직하다. 이러한 바람직한 압력 조건에서는, 유기 극성 용매의 증류 제거 속도를 빠르게 할 수 있고, 또한, 유기 극성 용매와 아울러 올리고머 성분이나 기타 휘발성 불순물이 제거되는 부가적인 효과가 얻어지는 경향이 있다.

[0088] 또한, 상술한 플래시법을 채용하는 경우도 조건에 특별히 제한은 없지만, 바람직한 조건으로서, 통상 250℃ 이상, 0.8MPa 이상의 고온 고압 상태로 한 반응 혼합물을, 약 290℃, 5kg/cm<sup>2</sup> 이상 20kg/cm<sup>2</sup> 이하로 조절된 고온 고압 스팀을 50kg/hr 이상 5,000kg/hr 이하의 유속으로 통과한 기류 중으로 방출하는 방법을 예시할 수 있다. 이때의 반응 혼합물의 공급 속도는 0.5kg/hr 이상 5,000kg/hr 이하의 범위가 바람직하다. 이러한 바람직한 방법에서는, 스팀에 동반시켜 올리고머 성분이나 기타 휘발성 불순물을 효율적으로 제거할 수 있는 경향이 있고, 또한, 플래시 후에 얻어지는 고형분이 큰 덩어리가 되지 않고, 취급하기 쉬운 분말 입상이 되기 쉬운 경향이 있다.

[0089] 또한, 플래시법에서 반응 혼합물을 방출하는 용기의 온도는, 사용한 유기 극성 용매의 상압에서의 비점 이상이면 특별히 제한은 없지만, 하한으로서는, 200℃ 이상이 바람직하고, 220℃ 이상을 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 한편, 상한으로서는, 250℃ 이하가 바람직하고, 240℃ 이하를 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 플래시법에서 반응 혼합물을 방출하는 용기의 온도가 상기의 바람직한 범위에서는, 비교적 단시간에 유기 극성 용매의 증류 제거가 완료되고, 또한, 생성된 PAS의 입자끼리 응착되는 것을 방지할 수 있어, 플래시 후에 얻어지는 고형분이 큰 덩어리가 되지 않고, 취급하기 쉬운 분말 입상이 되기 쉬운 경향이 있다. 또한, 얻어지는 PAS 입자의 비표면적이 증대하는 경향이 있고, 이 효과에 의해, 후술하는 공정 3에서 PAS를 유기 용매로 세정한 경우에, PAS 중의 클로로포름 추출 성분량을 보다 저감시키기 쉬운 경향이 있다.

[0090] 상술한 바와 같이, 공정 1에서는 반응에 의해 얻어진 반응 혼합물로부터 유기 극성 용매를 증류 제거시켜 PAS를 포함하는 고형분을 얻지만, 이 조작의 우수한 점으로서는, 유기 극성 용매의 회수를 저비용으로 실시할 수 있는 점을 들 수 있다. 얻어진 반응 혼합물 중에는, PAS뿐만 아니라 부생염이나 미반응의 설파이드화제 등의 수용성 물질도 포함되기 때문에, PAS 회수의 과정에서는 적지 않게 수세를 행할 필요가 있지만, 그 과정에서 생기는 여액(濾液)에는 물, 수용성 물질 및 유기 극성 용매 모두가 혼입되는 경우가 많다. 그러한 여액으로부터 증류 조작 등에 의해 유기 극성 용매를 회수하는 경우, 물은 증발 잠열이 큰 물질이기 때문에 상당한 비용이 들어, 결과적으로 PAS 제조 비용이 현저하게 증대하는 경향이 있다. 본 발명에서는 최초로 유기 극성 용매의 회수를 함으로써 상술한 사태를 회피할 수 있기 때문에, PAS를 저비용으로 제조하는 것이 가능하다.

[0091] (6-4) 공정 2

[0092] 본 발명에서의 공정 2는, 공정 1에 이어, PAS를 포함하는 고형분을 물로 세정하여, 수용성 물질을 제거하는 공정이다. 공정 1에서 유기 극성 용매를 증류 제거한 후에 얻어진 고형분에는, PAS뿐만 아니라 부생염이나 미반응의 설파이드화제 등의 수용성 물질이 포함되기 때문에, 계속되는 공정 2에서 수세정함으로써, 그러한 수용성

물질을 제거한다.

- [0093] PAS를 포함하는 고형분을 물로 세정하여 수용성 물질을 제거하는 방법에 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, PAS를 포함하는 고형분에 물을 더하여 슬러리화한 후에 여과나 원심 분리 등의 조작에 의해 고액 분리하고, 고형분으로서 PAS를 분리 회수함으로써, 수용성 물질을 여액 측에 제거하는 방법이나, PAS를 여재(濾材) 상에 깔고, 그 위에서 물을 뿌려 씻는 방법 등을 예시할 수 있다. 또, 상술한 슬러리화 조작에 있어서는, 효율적으로 수용성 물질을 제거하는 관점에서, 교반을 행하는 것이 바람직하다.
- [0094] PAS를 포함하는 고형분을 물로 세정하여 수용성 물질을 제거할 때, PAS량에 대한 수량의 욕비(중량 욕비)에 특별히 제한은 없지만, 하한으로서는, PAS 중량에 대한 욕비로 1 이상을 예시할 수 있고, 2 이상이 바람직하고, 3 이상을 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 한편, 상한으로서는, PAS 중량에 대한 욕비로 100 이하를 예시할 수 있고, 50 이하가 바람직하고, 20 이하를 보다 바람직하게 예시할 수 있다. PAS를 포함하는 고형분을 물로 세정하여 수용성 물질을 제거할 때의 욕비가 상기의 바람직한 범위에서는, 효율적으로 수용성 물질을 제거할 수 있는 경향이 있다. 또한, 슬러리화 후에 여과나 원심 분리 등의 조작에 의해 고액 분리하는 경우, 단시간에 처리할 수 있는 경향이 있다.
- [0095] PAS를 포함하는 고형분을 물로 세정하여 수용성 물질을 제거할 때의 온도(슬러리 온도)에 특별히 제한은 없지만, 하한으로서는, 0℃ 이상을 예시할 수 있고, 100℃ 이상이 바람직하고, 150℃ 이상이 보다 바람직하고, 170℃ 이상이 더 바람직하고, 180℃ 이상을 보다 한층 바람직하게 예시할 수 있다. 한편, 상한으로서는, 250℃ 이하를 예시할 수 있고, 220℃ 이하가 바람직하고, 200℃ 이하를 보다 바람직하게 예시할 수 있다. PAS를 물로 세정하여 수용성 물질을 제거할 때의 온도가 상기의 바람직한 범위에서는, 장치의 내압이 과도하게 올라가는 일 없이, PAS의 입자 내부에 포섭된 수용성 물질에 대해서도 효율적으로 추출할 수 있는 경향이 있다. 또, 물의 비점 이상으로 온도를 올리는 방법에 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 내압성 용기에 PAS와 물을 넣어 슬러리화하고, 밀폐하여 가열하는 방법을 예시할 수 있다.
- [0096] 또한, PAS를 포함하는 고형분을 물로 세정하여 수용성 물질을 제거할 때의 교반 시간에 특별히 제한은 없지만, 하한으로서 0.1분 이상을 예시할 수 있고, 1분 이상이 바람직하다. 또한, 상한으로서 3시간 이하를 예시할 수 있고, 1시간 이하가 바람직하다. PAS를 물로 세정하여 수용성 물질을 제거할 때의 교반 시간이 상기의 바람직한 범위에서는, PAS에 포함되는 수용성 물질을 효율적으로 추출할 수 있는 경향이 있다.
- [0097] 또한, PAS를 포함하는 고형분을 물로 슬러리화한 후에 여과나 원심 분리 등의 조작에 의해 고액 분리할 때의 고액 분리 장치 내의 온도에도 특별히 제한은 없지만, 하한으로서는, 0℃ 이상을 예시할 수 있고, 20℃ 이상이 바람직하고, 50℃ 이상이 보다 바람직하다. 한편, 상한으로서는, 100℃ 이하를 예시할 수 있다. 고액 분리 장치 내의 온도가 상기의 바람직한 범위에서는, 상압에서의 물의 비점이나 융점에 영향을 받는 일 없이, 간편한 장치를 이용하여 고액 분리 조작을 행할 수 있다.
- [0098] 또한, PAS를 포함하는 고형분을 물로 세정하여 수용성 물질을 제거하는 조작의 횟수에 대해서도 특별히 제한은 없지만, 조작의 횟수가 1회인 경우, 분리 후에 얻어지는 고형분 중의 모액에 유래하여 수용성 물질이 잔류(殘留)하기 쉬운 경향이 있기 때문에, 2회 이상의 세정 조작을 행하는 것이 바람직하게 채용된다. 이와 같이 복수 회의 세정 조작을 행함으로써, 보다 한층 수용성 물질을 제거하는 것이 가능해진다.
- [0099] 또한, PAS를 포함하는 고형분을 물로 세정하여 수용성 물질을 제거할 때의 분위기는, 대기하에서 실시하여 아무런 문제가 없지만, 말단기의 분해나 산화를 방지하는 관점에서는 비산화성 조건으로 행하는 것이 바람직하다. 이 경우, 질소, 헬륨, 및 아르곤 등의 불활성 가스 분위기인 것이 바람직하고, 특히, 경제성 및 취급의 용이성의 관점에서는 질소 분위기가 보다 바람직하다.
- [0100] 또한, PAS를 포함하는 고형분을 물로 세정할 때, 사용하는 물에 산을 첨가하여 세정하는 방법도, PAS에 포함되는 금속 함유량이 저감되는 경향이 있어, 바람직하게 채용된다. 첨가하는 산은, PAS를 산화·분해·열화시키는 작용을 나타내지 않는 것이면 특별히 제한은 없고, 무기산이나 유기산 모두 사용할 수 있다. 이때, 산 세정 중의 슬러리 pH가 7 미만인 되는 조건으로 산 세정을 행하는 것이 바람직하고, 무기산 및 유기산에서 선택되는 산의 종류, 첨가량을 조정하여 제어한다. 첨가하는 산으로서는, 예를 들면 아세트산, 염산, 희황산, 인산, 규산, 탄산 및 프로필산 등을 예시할 수 있고, 이들 산은 단독으로 사용해도 혼합하여 사용해도 좋다. 그 중에서도 비용의 관점에서 아세트산이나 염산이 바람직하게 이용된다. 또, 산을 첨가하여 수세정한 후에는, 통상의 물에 의한 세정을 적어도 1회 이상 추가로 실시하여, 첨가한 산이 PAS 중에 잔류하지 않도록 하는 것이 바람직하다.
- [0101] 또한, 산을 첨가하여 PAS의 수세정을 행할 때의 분위기는, PAS의 말단기의 분해나 산화를 억제하기 때문에, 불

활성 분위기로 하는 것이 바람직하다.

- [0102] 또한, 공정 2에서는, 물에 의한 세정을 거쳐 PAS가 습윤 상태가 되지만, 이후에 PAS의 건조를 실시하는 것도 가능하다. 물은 PAS 중의 클로로포름 추출 성분의 빈용매이기 때문에, 공정 2에서 PAS를 건조해 줌으로써, 계속되는 공정 3에서 PAS를 유기 용매로 세정할 때에, 세정 효과가 증대하기 쉬운 경향이 있다. 또, 공정 3에서 이용하는 유기 용매가 비수용성인 경우는, PAS가 건조 상태여도 습윤 상태여도 세정 효과가 변하지 않는 경향이 있기 때문에, 반드시 공정 2에서 PAS의 건조를 행할 필요는 없다.
- [0103] 공정 2에서 PAS를 물로 세정한 후에 건조를 행하는 경우, 건조 온도가 지나치게 높으면 PAS 입자끼리 융착되어 비표면적이 작아져, 후술하는 공정 3에서 충분한 세정 효과를 발휘할 수 없는 경향이 있다. 따라서, 건조 온도의 하한으로서는 70℃ 이상이 바람직하고, 100℃ 이상이 보다 바람직하고, 120℃ 이상을 더 바람직하게 예시할 수 있다. 또한 상한으로서는 170℃ 이하가 바람직하고, 150℃ 이하를 보다 바람직하게 예시할 수 있다. PAS의 건조 온도가 상기의 바람직한 범위에서는, 건조 후의 PAS의 비표면적이 커져, 후술하는 공정 3에서 충분히 PAS 중의 클로로포름 중의 추출 성분을 세정 제거하기 쉬운 경향이 있다. 또한, 단시간에 효율적으로 건조할 수 있는 경향이 있다. 또한, 건조 시의 분위기는 비산화성 조건인 것이 바람직하고, 질소, 헬륨, 및 아르곤 등의 불활성 가스 분위기인 것이 바람직하고, 특히, 경제성 및 취급의 용이성의 관점에서는 질소 분위기가 보다 바람직하다. 이러한 분위기하에서 PAS를 건조함으로써, PAS의 산화에 의한 변성을 방지할 수 있는 경향이 있다.
- [0104] 또한, 공정 2에서 PAS를 물로 세정한 후에 건조하는 경우, 그 시간에 특별히 제한은 없지만, 하한으로서 0.5시간 이상을 예시할 수 있고, 1시간 이상을 바람직하게 예시할 수 있다. 또한 상한으로서 50시간 이하를 예시할 수 있고, 20시간 이하가 바람직하고, 10시간 이하를 보다 바람직하게 예시할 수 있다. PAS의 건조 시간이 상기의 바람직한 범위에서는, PAS를 공업적으로 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0105] 여기에서, 공정 2에서 PAS를 물로 세정한 후에 건조하는 경우, 사용하는 건조기에 특별히 제한은 없고, 일반적인 진공 건조기나 열풍 건조기를 사용할 수 있고, 회전식 혹은 교반 날개가 부착된 가열 장치, 유동층 건조기 등을 사용하는 것도 가능하다. 또, PAS를 효율적으로 균일하게 건조시킨다는 관점에서는, 회전식 혹은 교반 날개가 부착된 가열 장치를 사용하여 건조하는 것이 바람직하다.
- [0106] (6-5) 공정 3
- [0107] 본 발명에서의 공정 3은, 공정 2에 이어, PAS를 유기 용매로 세정하여, PAS 중의 클로로포름 추출 성분량을 1.7중량% 이하로 하는 공정이다. 본 발명의 바람직한 방법으로 PAS 제조를 행한 경우, (특히, 반응 시에 사용한 유기 극성 용매량에 영향을 받는 경향이 있지만,) 공정 2를 종료한 시점에서, PAS 중의 클로로포름 추출 성분량은 2.0중량% 이상 5.0중량% 이하가 되는 경우가 많다. 상술한 바와 같이, 이 PAS 중의 클로로포름 추출 성분은 PAS를 성형 가공할 때의 금형 오염의 주된 원인 물질인 것이 확인되고 있기 때문에, 공정 3을 실시하여 PAS 중의 클로로포름 추출 성분의 함유율을 저감함으로써, 성형 가공 시의 금형 오염을 저감하는 것이 가능해진다.
- [0108] 공정 3에서는, PAS를 유기 용매로 세정함으로써, PAS 중의 클로로포름 추출 성분량을 1.7중량% 이하로 하는 것이 바람직하다. PAS 중의 클로로포름 추출 성분량이 1.7중량%를 초과하는 경우, PAS를 성형 가공했을 때의 금형 오염이 명확하게 개선되지 않아, 본 발명의 효과가 얻어지지 않는다. 또, PAS 중의 클로로포름 추출 성분량의 하한으로서는, 금형 오염을 저감하는 관점에서 적을수록 바람직하기 때문에, 클로로포름 추출 성분이 PAS 중에 전혀 포함되지 않는 0중량%가 가장 바람직하다. 한편, 상한으로서는, 1.2중량% 이하가 보다 바람직하고, 0.9중량% 이하가 더 바람직하다. PAS 중의 클로로포름 추출 성분량이 상기의 바람직한 범위에서는, PAS를 성형 가공했을 때의 금형 오염이 보다 명확하게 개선되는 경향이 있다.
- [0109] 공정 3에서 PAS의 세정에 사용하는 유기 용매로서는, PAS 중의 클로로포름 추출 성분의 용해성이 높은 한편, PAS의 용해성이 낮으며, 또한 PAS를 산화·분해·열화시키는 작용을 나타내지 않는 것이면 특별히 제한은 없고, 예를 들면 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸이미다졸리딘 등의 아미드계 극성 용매, 디메틸설폭사이드, 디메틸설폰 등의 설폭사이드·설폰계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤, 아세토페논 등의 케톤계 용매, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 테트라히드로퓨란, 디페닐에테르 등의 에테르계 용매, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르계 용매, 아세토니트릴 등의 니트릴계 용매, 클로로포름, 염화메틸렌, 트리클로로에틸렌, 디클로로에틸렌, 1,2-디클로로에탄, 테트라클로로에탄, 클로로벤젠, 1-클로로나프탈렌 등의 할로젠계 용매, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 페놀, 크레졸, 폴리에틸렌글리콜 등의 알코올·페놀계 용매, n-헥산, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, p-크실렌 등의 지방족·방향족 탄화수소계 용매 등을 예시할 수 있지만, 그 중에서도 N-메틸

-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 테트라히드로푸란, 클로로포름, 1-클로로나프탈렌, 톨루엔, p-크실렌은 PAS 중의 클로로포름 추출 성분의 용해성이 높은 경향이 있기 때문에 바람직하게 채용할 수 있고, 또한, PAS의 중합 용매로서도 사용되는 경우가 많은 N-메틸-2-피롤리돈이, 입수 용이성의 관점에서 특히 바람직하게 채용된다. 또한, 이들 유기 용매는, 단독으로 사용해도 좋지만, 2종류 이상의 혼합 용매로서 사용해도 좋다.

[0110] 여기에서, 본 발명에서의 PAS 중의 클로로포름 추출 성분량은, 이하의 방법으로 측정한다. 우선, PAS 10g을 칭량하여 취해 클로로포름 100g으로 3시간 속슬레 추출을 행한다. 그 추출액으로부터 클로로포름을 증류 제거한 후의 중량을 측정하고, 투입 폴리머 중량에 대한 비율을 구해, 클로로포름 추출 성분량으로 한다.

[0111] 또, 후술하는 공정 4는, 불활성 가스를 플로우하면서 가열하여 공정 3에서 사용한 유기 용매를 증류 제거하는 공정이지만, 바람직한 조건으로 공정 4를 실시하는 경우, 이 공정 4의 실시 전후로 PAS 중의 클로로포름 추출 성분량은 거의 변화하지 않는다. 따라서, 공정 3 실시 후의 PAS 중의 클로로포름 추출 성분량은, 공정 4 실시 후의 PAS 중의 클로로포름 추출 성분량으로 평가하는 것으로 한다.

[0112] 또한, 공정 3에서, 유기 용매로 세정하기 전의 PAS의 수분 함유량은 30중량% 이하인 것이 바람직하다. 물은 PAS 중의 클로로포름 추출 성분의 빈용매이기 때문에, PAS의 수분 함유량을 저감해 둬으로써 PAS를 유기 용매로 세정했을 때에 클로로포름 추출 성분을 보다 저감시키기 쉬운 경향이 있다. 또, 공정 3에서의 PAS의 세정에 사용하는 유기 용매가 클로로포름이나 톨루엔 등의 비수용성의 유기 용매인 경우는, PAS의 수분 함유량에 상관없이 안정된 세정 효과가 얻어지는 경향이 있기 때문에, 반드시 PAS의 수분 함유량을 30중량% 이하로 할 필요는 없지만, 입수 용이성의 관점에서 특히 바람직한 세정 용매인 N-메틸-2-피롤리돈이 수용성의 유기 용매인 점을 고려하면, PAS 중의 수분량을 저감해 두는 것은 보다 바람직한 방법이라고 할 수 있다. 여기에서, 유기 용매로 세정하기 전의 PAS의 수분 함유량의 하한으로서는, 세정 효과를 높이기 위해서는 적을수록 바람직하고, 수분이 PAS 중에 전혀 포함되지 않는 0중량%가 가장 바람직하다. 한편, 상한으로서는, 10중량% 이하가 보다 바람직하고, 5중량% 이하가 더 바람직하고, 1중량% 이하를 보다 한층 바람직하게 예시할 수 있다. 공정 3에서, 유기 용매로 세정하기 전의 PAS의 수분 함유량이 상기의 바람직한 범위에서는, 수용성의 유기 용매를 PAS 세정에 사용하는 경우에서, PAS 중의 클로로포름 추출 성분량을 보다 저감하기 쉬운 경향이 있다. 또, 수분 함유량을 30중량% 이하로 하는 방법으로서, 앞서 기술한 바와 같이, 공정 2의 물에 의한 세정 후에 PAS의 건조를 실시하는 방법을 들 수 있다.

[0113] 여기에서, 본 발명에서의 PAS의 수분 함유량 측정은, 일본 공업 규격 JIS K 7251에 준거하여, 칼피셔(Karl fischer)법으로 실시한다.

[0114] 일반적으로, 입자를 용매로 세정하는 조작에 있어서는, 입자의 비표면적이 클수록 세정 효율이 증대하는 경향이 있는 것이 알려져 있지만, 공정 3에서의 세정에 있어서는 그러한 경향이 있다. 구체적으로는, 공정 3에서, 유기 용매로 세정하기 전의 PAS의 비표면적은, 하한으로서  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상을 바람직하게 예시할 수 있고,  $8\text{m}^2/\text{g}$  이상이 보다 바람직하고,  $10\text{m}^2/\text{g}$  이상을 더 바람직하게 예시할 수 있다. 한편, 상한으로서  $50\text{m}^2/\text{g}$  이하를 바람직하게 예시할 수 있다. 공정 3에서, 유기 용매로 세정하기 전의 PAS의 비표면적이 상기의 바람직한 범위에서는, PAS를 유기 용매로 세정한 경우에, PAS 중의 클로로포름 추출 성분량을 보다 저감시키기 쉬운 경향이 있다.

[0115] 또, 공정 3에서 유기 용매로 세정하기 전의 PAS의 비표면적은, 상술한 바와 같이, 공정 1에서 반응 혼합물로부터 유기 극성 용매를 증류 제거시키는 온도, 및 공정 2에서 PAS를 물로 세정한 후에 건조하는 경우에는 그 건조 온도 등에 따라 조정할 수 있다. 공정 1에서 반응 혼합물로부터 유기 극성 용매를 증류 제거시키는 온도의 하한으로서는,  $200^\circ\text{C}$  이상이 바람직하고,  $220^\circ\text{C}$  이상을 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 한편, 상한으로서는,  $250^\circ\text{C}$  이하가 바람직하고,  $240^\circ\text{C}$  이하를 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 공정 1에서 반응 혼합물로부터 유기 극성 용매를 증류 제거시키는 온도가 상기의 바람직한 범위에서는, PAS의 입자끼리 융착되는 것을 방지할 수 있고, 공정 3에서 유기 용매로 세정하기 전의 PAS의 비표면적을 상기한 바람직한 범위로 조정할 수 있는 경향이 있다. 또한, 공정 2에서 기술한 바와 같이, PAS를 물로 세정한 후에 건조하는 경우의 건조 온도는  $70^\circ\text{C}$  이상  $170^\circ\text{C}$  이하인 것이 바람직하다. 공정 2에서 PAS를 물로 세정한 후에 건조하는 경우의 건조 온도가 상기의 바람직한 범위에서는, PAS의 입자끼리 융착되는 것을 방지할 수 있고, 공정 3에서 유기 용매로 세정하기 전의 PAS의 비표면적을 상기한 바람직한 범위로 조정하기 쉬운 경향이 있다.

[0116] 여기에서, PAS의 비표면적의 측정 방법은, PAS를 0.2g 유리 셀에 칭량하여 취하고, 실온에서 5시간 감압 탈기한 후, 크립톤 가스 흡착법에 의해 측정하고, BET 다점법에 의한 해석에 의해 구한다.

[0117] PAS를 유기 용매로 세정하여 PAS 중의 클로로포름 추출 성분을 제거하는 방법에 특별히 제한은 없지만, 예를 들

면, PAS에 유기 용매를 더하여 슬러리화한 후에 여과나 원심 분리 등의 조작에 의해 고액 분리하고, 고형분으로서 PAS를 분리 회수함으로써, PAS 중의 클로로포름 추출 성분을 여액 측에 제거하는 방법이나, PAS를 여재 상에 깔고, 그 위에서 유기 용매를 뿌려 씻는 방법 등을 예시할 수 있다. 또, 상술한 슬러리화 조작에 있어서는, 효율적으로 PAS 중의 클로로포름 추출 성분을 제거하는 관점에서, 교반을 행하는 것이 바람직하다.

[0118] PAS를 유기 용매로 세정하여 PAS 중의 클로로포름 추출 성분을 제거할 때, PAS량에 대한 유기 용매량의 욕비(중량 욕비)에 특별히 제한은 없지만, 하한으로서는, PAS 중량에 대한 욕비로 1 이상을 예시할 수 있고, 2 이상이 바람직하고, 3 이상을 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 한편, 상한으로서는, PAS 중량에 대한 욕비로 100 이하를 예시할 수 있고, 50 이하가 바람직하고, 20 이하를 보다 바람직하게 예시할 수 있다. PAS를 유기 용매로 세정하여 PAS 중의 클로로포름 추출 성분을 제거할 때의 욕비가 상기의 바람직한 범위에서는, 효율적으로 PAS 중의 클로로포름 추출 성분을 제거할 수 있는 경향이 있다. 또한, 슬러리화 후에 여과나 원심 분리 등의 조작에 의해 고액 분리하는 경우, 단시간에 처리할 수 있는 경향이 있다.

[0119] PAS를 유기 용매로 세정하여 PAS 중의 클로로포름 추출 성분을 제거할 때의 온도(슬러리 온도)에 특별히 제한은 없지만, 하한으로서는, 0℃ 이상을 예시할 수 있고, 20℃ 이상이 바람직하고, 60℃ 이상을 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 한편, 상한으로서는, 300℃ 이하를 예시할 수 있고, 250℃ 이하가 바람직하고, 200℃ 이하가 보다 바람직하고, 150℃ 이하를 더 바람직하게 예시할 수 있다. PAS를 유기 용매로 세정하여 PAS 중의 클로로포름 추출 성분을 제거할 때의 온도가 상기의 바람직한 범위에서는, 압력이 과도하게 올라가는 일 없이, PAS 중의 클로로포름 추출 성분을 효율적으로 추출할 수 있는 경향이 있다. 또한, PAS를 유기 용매로 슬러리화한 후에 여과나 원심 분리 등의 조작에 의해 고액 분리할 때에, 고액 분리 속도가 올라가, 효율적으로 처리할 수 있는 경향이 있다. 또, 유기 용매의 비점 이상으로 온도를 올리는 방법에 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 내압성 용기에 PAS와 유기 용매를 넣어 슬러리화하고, 밀폐하여 가열하는 방법을 예시할 수 있다.

[0120] 또한, PAS를 유기 용매로 세정하여 PAS 중의 클로로포름 추출 성분을 제거할 때의 교반 시간에 특별히 제한은 없지만, 하한으로서 0.1분 이상을 예시할 수 있고, 1분 이상이 바람직하고, 5분 이상이 보다 바람직하다. 또한, 상한으로서 3시간 이하를 예시할 수 있고, 1시간 이하가 바람직하고, 30분 이하가 보다 바람직하다. PAS를 유기 용매로 세정하여 PAS 중의 클로로포름 추출 성분을 제거할 때의 교반 시간이 상기의 바람직한 범위에서는, 클로로포름 추출 성분을 효율적으로 추출할 수 있는 경향이 있다.

[0121] 또한, PAS를 유기 용매로 슬러리화한 후에 여과나 원심 분리 등의 조작에 의해 고액 분리할 때의 고액 분리 장치 내의 온도에도 특별히 제한은 없지만, 하한으로서는, 0℃ 이상을 예시할 수 있고, 20℃ 이상이 바람직하고, 60℃ 이상을 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 한편, 상한으로서는, 300℃ 이하를 예시할 수 있고, 250℃ 이하가 바람직하고, 200℃ 이하가 보다 바람직하고, 150℃ 이하를 더 바람직하게 예시할 수 있다. 고액 분리 장치 내의 온도가 상기의 바람직한 범위에서는, 고가의 내압 설비를 사용하지 않고, 간편한 장치를 이용하여 고액 분리 조작을 행할 수 있다. 또한, 고액 분리 속도가 올라가, 효율적으로 처리할 수 있는 경향이 있다.

[0122] 여기에서, 고액 분리의 구체적 조작으로서는, 여과나 원심 분리 등의 조작을 들 수 있지만, 고액 분리 후에 얻어진 고형분에 포함되는 모액의 양을 저감하기 위한, 고액 분리 후에 고형분을 가압 프레스하는 방법도 바람직하게 채용된다. 이러한 조작을 부가적으로 행함으로써, 고형분에 포함되는 모액의 양이 저감되고, PAS에 포함되는 PAS 중의 클로로포름 추출 성분을 보다 저감하기 쉬워지는 경향이 있다.

[0123] 또한, PAS를 유기 용매로 세정하여 PAS 중의 클로로포름 추출 성분을 제거하는 조작의 횟수에 대해서도 특별히 제한은 없지만, 조작의 횟수가 1회인 경우, 분리 후에 얻어지는 고형분 중의 모액에 유래하여 PAS 중의 클로로포름 추출 성분이 잔류하기 쉬운 경향이 있기 때문에, 2회 이상의 세정 조작을 행하는 것이 바람직하게 채용된다. 이와 같이 복수 회의 세정 조작을 행함으로써, 보다 한층 클로로포름 추출 성분을 제거하는 것이 가능해진다.

[0124] 또한, PAS를 유기 용매로 세정하여 PAS 중의 클로로포름 추출 성분을 제거할 때의 분위기는, 대기하에서 실시하여 아무런 문제가 없지만, 말단기의 분해나 산화를 방지하는 관점에서는 비산화성 조건으로 행하는 것이 바람직하다. 이 경우, 질소, 헬륨, 및 아르곤 등의 불활성 가스 분위기인 것이 바람직하고, 특히, 경제성 및 취급의 용이성의 관점에서는 질소 분위기가 보다 바람직하다.

[0125] (6-6) 공정 4

[0126] 본 발명에서의 공정 4는, 공정 3에 이어, PAS 1kg당 0.2L / 분 이상의 유량으로 불활성 가스를 플로우하면서 가열하여 공정 3에서 사용한 유기 용매를 증류 제거하는 공정이다. 이 공정 4를 행함으로써, 성형 가공 시의 급

형 오염이 적고, 용융 유동성이 우수하며, 또한 커플링제와의 반응성이 높은 PAS를 얻을 수 있다.

- [0127] 공정 4에서, 불활성 가스의 유량이 PAS 1kg당 0.2L / 분보다 적은 조건으로 가열하여 공정 3에서 사용한 유기 용매를 증류 제거하는 경우, PAS가 열변성하기 쉬운 경향이 있다. 그래서, 공정 4에서 유기 용매를 증류 제거할 때의 불활성 가스의 유량의 하한으로서는 0.4L / 분 이상이 바람직하고, 0.8L / 분 이상을 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 또한, 상한으로서는 50L / 분 이하가 바람직하고, 25L / 분 이하를 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 공정 4에서 유기 용매를 증류 제거할 때의 불활성 가스의 유량이 상기의 바람직한 범위에서는, 보다 PAS의 열변성을 억제할 수 있다.
- [0128] 여기에서, 불활성 가스란 화학 반응을 일으키지 않는 안정적인 기체를 말하며, 질소, 헬륨, 아르곤을 바람직하게 사용할 수 있지만, 특히 경제성 및 취급의 용이성의 관점에서는 질소를 이용하는 것이 보다 바람직하다. 또, 공정 4에서 유기 용매를 증류 제거하는 장치 내의 산소 농도는, 불활성 가스를 플로우하기 때문에 필연적으로 저농도가 되는 경향이 있지만, 장치 내의 산소 농도의 하한으로서는, PAS의 산화를 방지하기 위해 낮으면 낮을수록 바람직하고, 산소가 장치 내에 전혀 포함되지 않는 0체적%가 가장 바람직하다. 한편, 상한으로서는, 1체적% 이하가 바람직하고, 0.1체적% 이하가 보다 바람직하고, 0.01체적% 이하를 더 바람직하게 예시할 수 있다. 공정 4에서 유기 용매를 증류 제거하는 장치 내의 산소 농도가 상기의 바람직한 범위에서는, PAS의 산화에 의한 변성을 보다 방지할 수 있는 경향이 있다.
- [0129] 또, 공정 4에서 유기 용매를 증류 제거하는 장치 내의 압력에 특별히 제한은 없고, 상압, 감압, 가압 중 어느 조건도 채용할 수 있지만, 감압, 가압 조건을 채용하기 위해서는 상기 압력 환경에 견디는 고가의 설비의 도입이 필요해지기 때문에, 보다 경제적으로 PAS를 제조하는 관점에서 상압하가 바람직하다. 여기에서 상압이란 대기의 표준 상태 근방에서의 압력을 말하며, 약 25℃ 근방의 온도, 절대압으로 101kPa 근방의 대기압 조건을 말한다.
- [0130] 또한, 공정 4에서, 유기 용매를 증류 제거하는 온도에 특별히 제한은 없지만, 하한으로서 70℃ 이상을 예시할 수 있고, 100℃ 이상이 바람직하고, 120℃ 이상을 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 또한 상한으로서 250℃ 이하가 바람직하고, 230℃ 이하를 보다 바람직하게 예시할 수 있다. PAS의 건조 온도가 상기의 바람직한 범위에서는, PAS를 용착시키는 일 없이 단시간에 효율적으로 건조할 수 있는 경향이 있다.
- [0131] 또한, 공정 4에서 유기 용매를 증류 제거하는 시간에 특별히 제한은 없지만, 하한으로서 0.1시간 이상을 예시할 수 있고, 1시간 이상을 바람직하게 예시할 수 있다. 또한 상한으로서 50시간 이하를 예시할 수 있고, 20시간 이하가 바람직하고, 10시간 이하를 보다 바람직하게 예시할 수 있다. PAS의 건조 시간이 상기의 바람직한 범위에서는, PAS의 열변성을 억제하면서 공업적으로 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0132] 여기에서, 공정 4에서 유기 용매를 증류 제거하기 위해 사용하는 건조기에 특별히 제한은 없고, 일반적인 진공 건조기나 열풍 건조기를 사용할 수 있고, 회전식 혹은 교반 날개가 부착된 가열 장치, 유동층 건조기 등을 사용하는 것도 가능하다. 또, PAS를 효율적으로 균일하게 건조시킨다는 관점에서는, 회전식 혹은 교반 날개가 부착된 가열 장치를 사용하여 건조하는 것이 바람직하다.
- [0133] 또한, 공정 3에서 세정에 사용한 유기 용매의 비점이 높은 경우, 공정 4에서 유기 용매를 증류 제거하는 처리가 고온이며 또한 장시간화하는 경향이 있기 때문에, 이를 경감하는 목적으로, 공정 4를 실시하기 전에, PAS에 포함되는 유기 용매를 보다 비점이 낮은 별도의 용매로 치환하고 나서 건조하는 방법도 바람직하게 채용된다. 여기에서, 치환하는 용매는, 세정에 이용한 용매와 혼화(混和)하는 용매이면 특별히 제한은 없지만, 저렴하게 입수할 수 있으며, 또한 비교적 낮은 비점을 갖는 관점에서, 물이나 아세톤이 바람직하게 채용되는 경우가 많다. PAS에 포함되는 유기 용매를 보다 비점이 낮은 별도의 용매로 치환하는 방법으로서, PAS에 치환용의 용매를 더하여 슬러리화한 후에 여과나 원심 분리 등의 조작에 의해 고액 분리하는 방법이나, PAS를 여재 상에 깔고, 그 위에서 치환용의 용매를 뿌려 씻는 방법 등을 예시할 수 있다. 이 조작은, 1회 실시하는 것만으로도 효과는 얻어지지만, 2회 이상 실시하여 용매 치환을 보다 진행시킴으로써, 건조 처리를 보다 저온, 단시간화하기 쉬운 경향이 있다.
- [0134] 또, 본 발명에서의 공정 4는, 불활성 가스를 플로우하면서 가열하여 공정 3에서 사용한 유기 용매를 증류 제거하는 공정이지만, 바람직한 조건으로 공정 4를 실시하는 경우, 이 공정 4의 실시 전후로 PAS 중의 클로로포름 추출 성분량은 거의 변화하지 않는다. 따라서, 공정 3 실시 후의 PAS 중의 클로로포름 추출 성분량은, 공정 4 실시 후의 PAS 중의 클로로포름 추출 성분량으로 평가하는 것이 가능하다.
- [0135] (7) 기타 후처리

- [0136] 이렇게 해서 얻어진 PAS는 성형 가공 시의 금형 오염이 충분히 적은 PAS가 되고 있지만, 금형 오염을 보다 한층 저감시키기 위해, 공정 4의 실시 후에 얻어진 PAS에 대해, 부가적으로 열처리(큐어링)를 행하여, 가교 구조를 갖는 (A) 폴리아릴렌설파이드로 하는 것도 바람직하게 예시할 수 있다.
- [0137] 이 공정 4의 실시 후에 얻어진 PAS에 대해, 부가적으로 열처리를 행하는 온도에 특별히 제한은 없지만, 하한으로서 150℃ 이상을 예시할 수 있고, 160℃ 이상을 바람직하게 예시할 수 있다. 또한, 상한으로서 270℃ 이하를 예시할 수 있고, 260℃ 이하를 바람직하게 예시할 수 있다. PAS의 열처리를 행하는 온도가 상기의 바람직한 범위에서는, PAS를 과도하게 열변성시키는 일 없이, PAS의 성형 가공 시에 발생하는 금형 오염을 보다 한층 저감할 수 있음과 함께, 기계 강도도 향상되기 쉬워진다. 또한, PAS를 용착시키는 일 없이 균일하게 열처리하기 쉬운 경향이 있다.
- [0138] 또한, 공정 4의 실시 후에 얻어진 PAS에 대해, 부가적으로 열처리를 행하는 시간에 특별히 제한은 없지만, 하한으로서 0.2시간 이상을 예시할 수 있고, 0.3시간 이상을 바람직하게 예시할 수 있다. 또한, 상한으로서 50시간 이하를 예시할 수 있고, 20시간 이하가 바람직하고, 10시간 이하가 보다 바람직하고, 6시간 이하를 더 바람직하게 예시할 수 있다. PAS의 열처리를 행하는 시간이 상기의 바람직한 범위에서는, PAS를 과도하게 열변성시키는 일 없이, PAS의 성형 가공 시에 발생하는 금형 오염을 보다 한층 저감할 수 있음과 함께, 기계 강도도 향상되기 쉬워진다.
- [0139] 여기에서, 공정 4의 실시 후에 얻어진 PAS에 대해, 부가적으로 열처리를 행하는 경우, 사용하는 장치에 특별히 제한은 없고, 일반적인 진공 건조기나 열풍 건조기를 사용할 수 있고, 회전식 혹은 교반 날개가 부착된 가열 장치, 유동층 건조기 등을 사용하는 것도 가능하다. 또, PAS를 효율적으로 균일하게 열처리시킨다는 관점에서는, 회전식 혹은 교반 날개가 부착된 가열 장치를 사용하여 열처리하는 것이 바람직하다. 또한, 공정 4의 실시 후에 얻어진 PAS에 대해, 부가적으로 열처리를 행할 때의 분위기는, 말단기의 분해나 산화를 방지하는 관점에서는 비산화성 조건으로 열처리하는 것이 바람직하지만, 이 열처리는 PAS의 용융 점도를 높이는 목적으로 행하는 경우도 있고, 그 경우는 어느 정도의 산소를 함유하는 분위기하에서 열처리하는 경우도 있다. 이 경우의 산소 농도로서는, 하한으로서 0.5체적% 이상을 예시할 수 있고, 1체적% 이상을 바람직하게 예시할 수 있다. 한편, 상한으로서 50체적% 이하를 예시할 수 있고, 25체적% 이하가 바람직하고, 15체적% 이하를 더 바람직하게 예시할 수 있다. PAS의 열처리를 행할 때의 분위기 중 산소 농도가 상기의 바람직한 범위에서는, PAS를 과도하게 열변성시키는 일 없이, PAS의 용융 점도를 원하는 점도로 제어하기 쉬운 경향이 있다. 또한, 공정 4의 실시 후에 얻어진 PAS에 대해, 부가적으로 열처리를 행할 때의 기류는, 효율적으로 열처리를 진행하는 관점에서, 어느 정도의 유속으로 기류를 흘리는 것이 바람직하다. 이 유속으로서는, 하한으로서 수지 1kg에 대해 0.1L / 분 이상을 예시할 수 있다. 한편, 상한으로서 수지 1kg에 대해 50L / 분 이하를 예시할 수 있고, 30L / 분 이하가 바람직하고, 15L / 분 이하를 보다 바람직하게 예시할 수 있다. PAS의 열처리를 행할 때의 기류의 유속이 상기의 바람직한 범위에서는, PAS를 효율적으로 열처리할 수 있는 경향이 있다.
- [0140] 바람직한 가교 구조를 갖는 PAS의 지표로서는, 250℃에서 20배 중량의 1-클로로나프탈렌에 5분간 걸쳐 용해시키고, 포어 사이즈 1 $\mu$ m의 PTFE 멤브레인 필터로 열시 가압 여과했을 때의 잔사량이 4.0중량% 이하인 것을 예시할 수 있다. 본 발명에서 이용하는 (A) PAS는, 상기 잔사량이 4.0중량% 이하인 것이 바람직하다. 상기 잔사량이 4.0중량% 이하이면, PAS의 열산화 가교가 적당히 진행되어, 수지 중의 겔화물의 증가를 방지할 수 있다. PAS의 열산화 가교를 적당히 진행시킴으로써, PAS의 인장 신장이나 샤르피 충격 강도의 저하를 방지하는 것 외, 용융 점도 상승을 억제하여 용융 성형 가공성을 우수한 레벨로 유지할 수 있다. 잔사량의 보다 바람직한 상한으로서 3.0중량% 이하를 예시할 수 있고, 2.0중량% 이하인 것이 더 바람직하다. 잔사량의 하한으로서 특별히 한정되지 않지만, 0.5중량% 이상을 바람직하게 예시할 수 있다.
- [0141] 또, 상기 잔사량은, PAS를 약 80 $\mu$ m 두께로 프레스 필름화한 것을 시료로 하고, 고온 여과 장치 및 공압 캡과 채집 로트를 구비한 SUS 시험관을 이용하여 측정되는 것이다. 구체적으로는, 우선 SUS 시험관에 포어 사이즈 1 $\mu$ m의 멤브레인 필터를 세트한 후, 약 80 $\mu$ m 두께로 프레스 필름화한 PAS 및 20배 중량의 1-클로로나프탈렌을 칭량하여 밀폐한다. 이를 250℃의 고온 여과 장치에 세트하여 5분간 가열 진탕한다. 이어서 공압 캡에 공기를 포함한 주사기를 접속하고 나서 주사기의 피스톤을 압출(押出)하여, 공압에 의한 열시 여과를 행한다. 잔사량의 구체적인 정량 방법으로서, 여과 전의 멤브레인 필터와 여과 후에 150℃에서 1시간 진공 건조한 멤브레인 필터의 중량차로부터 구한다. 본 발명에서 이용되는 PAS의 잔사량을 4.0중량% 이하로 제어하는 방법은, 처리 온도를 160 ~ 220℃, 산소 체적 농도를 2체적% 이상 25체적% 이하, 처리 시간을 0.2 ~ 20시간으로 설정하여 PAS를 적당히 열산화 처리하는 것이 바람직하게 예시된다. 이 산화 처리의 조건이면 적당한 산화 가교가 진행

되며, PAS의 잔사량을 4.0중량% 이하로 할 수 있다.

[0142] (8) 본 발명에서 사용하는 PAS의 특성

[0143] 본 발명에서 사용하는 PAS는, 사이즈 배제 크로마토그래피(SEC)의 일종인 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 분자량을 측정하면, 분자량 분포가 종래의 PAS에는 보이지 않는 특징적인 형상을 나타내는 것으로 알려져 있다. 구체적으로는, 분자량 분포 곡선에서의 분자량 100부터 10,000까지의 누적 적분값을 100으로 했을 때의 분자량 4,000에서의 누적 적분값이 48 이상 53 이하가 되는 분자량 분포의 형상을 나타낸다. 예를 들면, 소위 켄치법에 의한 PAS의 제조 방법에서는, PAS를 중합 후에 PAS 입자 석출 전에 계 내에 주수(注水)하고 나서 서랭(徐冷)함으로써 PAS 입자경을 크게 성장시키는 조작을 행하지만, 이러한 처리를 행하면 PAS 입자가 다공질화되기 쉽고, 유기 용매로 세정함으로써 금형 오염의 원인 물질에는 해당되지 않는 올리고머 성분까지 필요 이상으로 세정 제거되는 경향이 있다. 이 켄치법에 의해 얻어진 PAS는, 분자량 분포 곡선에서의 분자량 100부터 10,000까지의 누적 적분값을 100으로 했을 때의 분자량 4,000에서의 누적 적분값이 48 미만인 되는 분자량 분포의 형상을 나타내고, 성형 가공 시의 금형 오염은 적지만 용융 유동성이 낮고, 성형 가공성이 낮은 재료가 되는 경향이 있다. 한편, 소위 플래시법에 의한 PAS의 제조 방법에서는, PAS를 중합 후에 고온 상태의 반응계를 상압 혹은 감압하의 용기에 플래시하여 중합 용매를 증류 제거하지만, 이 방법의 최대의 이점은 저렴하게 PAS를 제조할 수 있는 점에 있다고 널리 인식되고 있으며, 부가적인 비용을 들여 유기 용매에 의한 세정 조작을 행하는 착상은 없다. 이 플래시법에 의해 얻어진 PAS는, 분자량 분포 곡선에서의 분자량 100부터 10,000까지의 누적 적분값을 100으로 했을 때의 분자량 4,000에서의 누적 적분값이 53보다 커지는 분자량 분포의 형상을 나타내고, 용융 유동성은 높지만, 성형 가공 시의 금형 오염이 많은 재료가 되는 경향이 있다. 상기한 종래의 PAS에 대해, 본 발명에서 사용하는 PAS는 성형 가공 시의 금형 오염이 적은 점과, 용융 유동성이 높은 점을 양립하는 재료로 되어 있어, 보다 성형 가공성이 우수한 재료라고 할 수 있다. 여기에서, 본 발명에서의 PAS의 용융 유동성 평가는, ASTM-D1238-70에 준거하여 멜트 플로우 레이트(10분당의 수지 토출량)를 측정하고, 그 값을 비교함으로써 행한다.

[0144] 또한, 본 발명에서 사용하는 PAS는, PAS의 멜트 플로우 레이트를 MFR1로 하고, PAS와 에폭시 실란 커플링제를 중량비 100:1로 혼합하여 315.5℃에서 5분간 가열 후의 멜트 플로우 레이트를 MFR2로 한 경우에, MFR2 / MFR1로 나타내는 변화율이 0.085 이하가 될 필요가 있다. 이는, PAS와 에폭시 실란 커플링제가 반응하여 용융 점도가 증대하는 것을 의미하고 있으며, 이 변화율이 작을수록 용융 점도가 증대하는 것을 의미한다. MFR2 / MFR1로 나타내는 변화율이 0.085를 초과하는 경우, 다른 수지나 첨가제와 용융 혼련하여 컴파운드한 경우에, 기계 강도가 떨어지는 문제가 있다. 이러한 PAS를 얻기 위해서는, 본 발명의 공정 4에서 PAS 1kg당 0.2L / 분 이상의 유량으로 불활성 가스를 플로우하면서 가열하여 공정 3에서 사용한 유기 용매를 증류 제거하면 좋다. 이와 같이 에폭시 실란 커플링제와 반응하여 용융 점도가 크게 증대하는 PAS는, 다른 수지나 첨가제와 용융 혼련하여 컴파운드로 한 경우에 기계 강도가 향상되는 경향이 있어, 인성이 요구되는 용도에서 바람직하게 이용할 수 있다. 여기에서, MFR2 / MFR1로 나타내는 변화율의 하한에 특별히 제한은 없지만, 0.0001 이상을 예시할 수 있고, 0.001 이상이 바람직하고 0.002 이상을 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 또한, 상한으로서는 상기한 바와 같이 0.085 이하로 하는 것이며, 0.080 이하가 바람직하고, 0.070 이하가 보다 바람직하고, 0.060 이하를 더 바람직하게 예시할 수 있다. 여기에서, 본 발명에서의 MFR2 / MFR1로 나타내는 변화율은, 우선 ASTM-D1238-70에 준거하여 PAS의 멜트 플로우 레이트를 측정하여 MFR1을 구하고, 이어서 PAS 1g과 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(Shin-Etsu Silicone 제조 KBM-303) 0.01g을 유발과 유봉을 이용하여 혼합한 혼합물에 대해서 멜트 플로우 레이트를 측정하여 MFR2를 구하고, MFR2 / MFR1을 산출한다.

[0145] 또한, 본 발명에서 사용하는 PAS는, 강온 결정화 온도가 210℃ 이상 250℃ 이하가 되는 경향이 있다. 본 발명에서 사용하는 PAS는 일반적인 PAS와 비교하여 결정성이 높은 경향이 있기 때문에, 수지의 사출 성형 용도에서는 특히 바람직하게 이용할 수 있다. 일반적으로, 사출 성형에서는, 용융 상태에서 냉각·고화(固化)하는 과정에서 강온 결정화 온도역에서의 강온 속도가 느릴수록 결정화가 촉진되는 것이 알려져 있고, 결정성이 낮은 수지는, 냉각 속도가 빨라지지 않도록 금형 온도를 높게 설정하는 경우가 많지만, 본 발명의 방법에 의해 얻어진 PAS는 결정성이 높은 경향이 있기 때문에, 비교적 낮은 금형 온도에서도 결정화가 충분히 진행되어, 효율적으로 PAS를 성형 가공하는 것이 가능하다. 본 발명의 바람직한 방법에 의해 얻어진 PAS의 강온 결정화 온도는 중합 조건이나 세정 조건에 따라 변동되지만, 하한으로서는 210℃ 이상이 되는 경향이 있고, 215℃ 이상이 되는 경향이 보다 크다. 또한, 상한으로서는 250℃ 이하가 되는 경향이 있고, 240℃ 이하가 되는 경향이 보다 크다.

[0146] (B) 관능기를 갖는 유기 실란 커플링제

- [0147] 본 발명의 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물은, 기계적 강도, 인성 등의 향상을 목적으로, (A) 폴리아릴렌설파이드 100중량부에 대하여, (B) 에폭시기, 아미노기, 및 이소시아네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 유기 실란 커플링제(이하, (B) 관능기를 갖는 유기 실란 커플링제라고 약기하는 경우가 있음)를 0.1 ~ 5중량부 배합할 필요가 있다. 보다 바람직한 (B) 관능기를 갖는 유기 실란 커플링제의 배합량의 하한으로서는, 0.2중량부 이상을 예시할 수 있고, 충분한 기계 강도 향상 효과를 얻는 관점에서는 0.3중량부 이상을 더 바람직하게 예시할 수 있다. (B) 관능기를 갖는 유기 실란 커플링제의 배합량의 바람직한 상한으로서는, 3중량부 이하가 보다 바람직하고, 과도한 증점을 억제하는 관점에서는 2중량부 이하를 더 바람직하게 예시할 수 있다.
- [0148] 이러한 (B) 관능기를 갖는 유기 실란 커플링제의 구체예로서는,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시기 함유 알콕시실란 화합물,  $\gamma$ -이소시아네이트프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -이소시아네이트프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -이소시아네이트프로필메틸디에톡시실란,  $\gamma$ -이소시아네이트프로필에틸디메톡시실란,  $\gamma$ -이소시아네이트프로필에틸디에톡시실란,  $\gamma$ -이소시아네이트프로필트리클로로실란 등의 이소시아네이트기 함유 알콕시실란 화합물,  $\gamma$ -(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란 등의 아미노기 함유 알콕시실란 화합물 등을 들 수 있다. 에폭시기를 갖는 유기 실란 커플링제 중에서는, 보다 우수한 기계 강도, 내습열성이 발현되는 관점에서, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란이 보다 바람직하다. (B) 관능기를 갖는 유기 실란 커플링제의 관능기를 비교하면, 이소시아네이트기를 갖는 유기 실란 커플링제 쪽이, 에폭시기, 아미노기를 갖는 실란 커플링제와 비교하여 우수한 인장 신장, 충격 강도가 발현되는 관점에서 바람직하게 예시할 수 있다. 한편, 수회(水廻) 규격이나 식품 규격 등에 적합한 관점에서는, 아미노기를 갖는 실란 커플링제가 바람직하다.
- [0149] (C) 올레핀계 엘라스토머
- [0150] 본 발명의 별도의 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물은, 상기 (A) 폴리아릴렌설파이드 100중량부에 대해, (C) 올레핀계 엘라스토머를 1 ~ 50중량부 배합하여 이루어진다.
- [0151] (C) 올레핀계 엘라스토머의 배합 비율이 1중량부 이상이 됨으로써, 충분한 인성 및 기계 강도가 발현된다. (C) 올레핀계 엘라스토머의 바람직한 배합 비율의 하한은 2중량부 이상이며, 5중량부 이상이 우수한 인장 신장, 충격 강도를 얻는 관점에서 예시할 수 있다. (C) 올레핀계 엘라스토머의 바람직한 배합 비율의 상한은 40중량부 이하가 바람직하고, 30중량부 이하가 보다 바람직하고, 25중량부 이하가 더 바람직하다. 청구항 2의 태양에서, (C) 올레핀계 엘라스토머가 50중량부를 초과하면, 강성 및 인장 강도가 손상됨과 함께, 용융 유동성도 저하된다.
- [0152] 본 발명에서 이용하는 (C) 올레핀계 엘라스토머로서는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-옥텐, 4-메틸-1-펜텐, 이소부틸렌 등의  $\alpha$ -올레핀 단독 또는 2종 이상을 중합하여 얻어지는 (공)중합체,  $\alpha$ -올레핀과 아크릴산, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 메타크릴산, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산부틸 등의  $\alpha, \beta$ -불포화산 및 그 알킬에스테르와의 공중합체, 예를 들면, 에틸렌 / 프로필렌 공중합체("/"은 공중합을 나타냄, 이하 동일), 에틸렌 / 1-부텐 공중합체, 에틸렌 / 1-헥센, 에틸렌 / 1-옥텐, 에틸렌 / 아크릴산메틸 공중합체, 에틸렌 / 아크릴산에틸 공중합체, 에틸렌 / 아크릴산부틸 공중합체, 에틸렌 / 메타크릴산메틸 공중합체, 에틸렌 / 메타크릴산에틸 공중합체, 에틸렌 / 메타크릴산부틸 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0153] 본 발명에서 이용하는 (C) 올레핀계 엘라스토머는, 에폭시기를 갖는  $\alpha$ -올레핀계 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0154] 에폭시기를 갖는  $\alpha$ -올레핀계 공중합체는, 올레핀계 엘라스토머에 대해,  $\alpha, \beta$ -불포화산의 글리시딜에스테르 등의 관능기 함유 성분을 도입함으로써 얻어진다.  $\alpha, \beta$ -불포화산의 글리시딜에스테르의 예로서는, 아크릴산글리시딜, 메타크릴산글리시딜, 에타크릴산글리시딜, 이타콘산글리시딜, 시트라콘산글리시딜 등의 에폭시기를 함유하는 단량체 등을 들 수 있다. 이들 관능기 함유 성분을 도입하는 방법은 특별히 제한없이, 올레핀계 (공)중합체를 공중합할 때에 공중합시키거나, 올레핀계 (공)중합체에 라디칼 개시제를 이용하여 그래프트 도입시키는 등의 방법을 이용할 수 있다.
- [0155] 관능기 함유 성분의 도입량은 에폭시기를 갖는  $\alpha$ -올레핀계 공중합체를 구성하는 전체 단량체에 대하여 0.001 ~ 40몰%, 바람직하게는 0.01 ~ 35몰%의 범위 내인 것이 적당하다.
- [0156] 특히 유용한 에폭시기를 갖는  $\alpha$ -올레핀계 공중합체의 구체예로서는, 에틸렌 / 프로필렌-g-메타크릴산글리시딜 공중합체("g"는 그래프트를 나타냄, 이하 동일), 에틸렌 / 1-부텐 g-메타크릴산글리시딜 공중합체, 에틸렌 / 아크

릴산글리시딜 공중합체, 에틸렌 / 메타크릴산글리시딜 공중합체, 에틸렌 / 아크릴산메틸 / 메타크릴산글리시딜 공중합체, 에틸렌 / 메타크릴산메틸 / 메타크릴산글리시딜 공중합체, 혹은, 에틸렌, 프로필렌 등의  $\alpha$ -올레핀과  $\alpha, \beta$ -불포화산의 글리시딜에스테르에 더하여, 또 다른 단량체를 필수 성분으로 하는 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체도 또한 바람직하게 이용된다.

[0157] 또한, 본 발명에서 이용하는 (C) 올레핀계 엘라스토머는, 에폭시기를 갖는  $\alpha$ -올레핀계 공중합체와, 극성 관능기를 갖지 않는 올레핀계 (공)중합체를 병용하여 이용하는 것이 우수한 성형성, 내수압 강도를 얻는데 있어서 바람직하다. 에폭시기를 갖는  $\alpha$ -올레핀계 공중합체의 배합량에 특별히 제한은 없지만, 성형 가공성의 관점에서 (A) 폴리아릴렌설파이드 100중량부에 대하여 6중량부 이하가 바람직하다.

[0158] 극성 관능기를 갖지 않는 올레핀계 (공)중합체로서는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-옥텐, 4-메틸-1-펜텐, 이소부틸렌 등의  $\alpha$ -올레핀 단독 또는 2종 이상을 중합하여 얻어지는 (공)중합체, 예를 들면, 에틸렌 / 프로필렌 공중합체(" / "은 공중합을 나타냄, 이하 동일), 에틸렌 / 1-부텐 공중합체, 에틸렌 / 1-헥센 공중합체, 에틸렌 / 1-옥텐 공중합체를 들 수 있다. (C-2) 극성 관능기를 갖지 않는 올레핀계 (공)중합체의 바람직한 것으로서는, 에틸렌 / 1-부텐 공중합체, 에틸렌 / 1-옥텐 공중합체를 들 수 있다.

[0159] (C) 올레핀계 엘라스토머로서, 에폭시기를 갖는  $\alpha$ -올레핀계 공중합체와, 극성 관능기를 갖지 않는 올레핀계 (공)중합체를 병용하는 경우, 그 비율에 특별히 제한은 없지만, 성형 가공성의 점에서, 중량비로 5 / 95 ~ 95 / 5가 바람직하고, 10 / 90 ~ 90 / 10의 범위가 보다 바람직하다.

[0160] 본 발명에서는, (A) 폴리아릴렌설파이드에, (B) 관능기를 갖는 유기 실란 커플링제와 (C) 올레핀계 엘라스토머 양쪽 모두를 배합하는 것도, 인장 신장이나 충격 강도를 향상하는 관점에서 바람직하게 예시할 수 있다. 그 경우의 (B) 관능기를 갖는 유기 실란 커플링제의 배합량의 하한으로서는, (A) 폴리아릴렌설파이드 100중량부에 대해, 0.1중량부 이상이 바람직하고, 0.2중량부 이상이 보다 바람직하고, 0.3중량부 이상을 더 바람직하게 예시할 수 있다. (B) 관능기를 갖는 유기 실란 커플링제의 배합량의 바람직한 상한으로서는, 5중량부 이하가 바람직하고, 3중량부 이하가 보다 바람직하고, 과도한 증점을 억제하는 관점에서는 2중량부 이하를 더 바람직하게 예시할 수 있다. (B) 관능기를 갖는 유기 실란 커플링제의 관능기로서는, 과도한 증점을 억제하는 관점에서는, 아미노기가 바람직하고, 에폭시기가 보다 바람직하다. (C) 올레핀계 엘라스토머의 배합량의 하한으로서는, (A) 폴리아릴렌설파이드 100중량부에 대해, 1중량부 이상이 바람직하고, 2중량부 이상이 보다 바람직하고, 5중량부 이상이 더 바람직하다. (C) 올레핀계 엘라스토머의 배합량의 바람직한 상한으로서는, 50중량부 이하가 바람직하고, 40중량부 이하가 보다 바람직하고, 30중량부 이하가 더 바람직하고, 25중량부 이하가 강성의 보지나 용융시의 가스 발생량을 억제하는 관점에서 바람직하다.

[0161] 본 발명의 PAS 수지 조성물의 제조 방법에는 특별히 제한은 없지만, 각 원료를 혼합하여, 단축 혹은 이축의 압출기, 범버리 믹서, 니더 및 믹싱 롤 등 통상 공지(公知)된 용융 혼합기에 공급하여 혼련하는 방법 등을 대표예로서 들 수 있다.

[0162] 그 중에서도, 스크류 길이 L과 스크류 직경 D의 비 L / D가 10 이상 100 이하인 이축 압출기를 이용하여 용융 혼련하는 방법이 바람직하다. L / D는 20 이상 100 이하가 보다 바람직하며, 30 이상 100 이하가 더 바람직하다.

[0163] 이와 같이 하여 얻어지는 PAS 수지 조성물은, 기계 강도가 개선됨과 함께, 용융 시의 가스 발생량이 적어 성형 가공성이 우수한 수지 조성물이다. 구체적으로, 본 발명의 PAS 조성물의 바람직한 가열 감량으로서는, 1.00중량% 이하이며, 0.80중량% 이하가 보다 바람직하고, 0.50중량% 이하인 것이 더 바람직하다. 또, 가열 감량은, 미리 330℃에서 3시간 가열한 알루미늄 컵에 본 발명의 PAS 조성물 펠렛 10g을 칭량하고, 320℃의 열풍 건조기로 2시간 가열한 후, 건조제가 들어간 데시케이터 내에 취출하여 냉각하고 나서 중량을 칭량하고, 가열 전의 중량에 대한 감량값의 중량 백분율로서 계산했다.

[0164] 또한, (A) 폴리아릴렌설파이드에 (C) 올레핀계 엘라스토머를 배합한 PAS 수지 조성물은, 인장 신장, 충격 강도가 개선된 것이다. 이러한 특성을 발현하기 위해서는, 전자 현미경에 의해 관찰되는 모폴로지에 있어서, (A) PAS가 연속상(해상(海相) 혹은 매트릭스)을 형성하고, (C) 올레핀계 엘라스토머가 분산상(도상 혹은 도메인)을 형성하는 것이 바람직하다. (C) 올레핀계 엘라스토머로 이루어지는 분산상의 수평균 분산 입자경에 대해서는, 300nm 이하인 것이 바람직하고, 200nm 이하인 것을 보다 바람직하게 예시할 수 있다. 분산상의 수평균 분산 입자경이 상기 바람직한 범위이면, 우수한 인장 신장, 충격 강도가 얻어지기 쉽다. 수평균 분산 입자경의 하한값은 작은 쪽이 내충격 강도, 충격 강도 향상의 관점에서 바람직하지만, 10nm 이상이 바람직하고, 50nm 이상인 것이 보다 바람직하다.

- [0165] 본 발명의 PAS 수지 조성물은, 사출 성형, 압출 성형, 블로우 성형, 트랜스퍼 성형 등 각종 성형에 제공하는 것이 가능하지만, 특히 사출 성형 용도에 적합하다.
- [0166] 본 발명의 PAS 수지 조성물은, 인장 신장, 충격 강도가 우수한 점에서, 우수한 인성이 필요하며, 높은 압력이 가해지는 화장실 관련 부품, 급탕기 관련 부품, 목욕탕 관련 부품, 펌프 관련 부품, 바닥 난방 관련 부품, 및 수도 미터 관련 부품 등의 수회용 배관 부품으로서 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0167] 또한, 본 발명의 PAS 수지 조성물은, 인장 신장, 충격 강도가 우수한 점에서, 리튬 전지 등의 일차 전지, 리튬 이온 전지 등의 이차 전지의 절연판이나, 전지를 밀폐 봉지하는 봉지용 개스킷으로서도 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0168] 그 외에 본 발명의 PAS 수지 조성물로 이루어지는 성형품의 적용 가능한 용도로서는, 예를 들면 센서, LED 램프, 민생용 커넥터, 소켓, 저항기, 릴레이 케이스, 스위치, 코일보빈, 콘덴서, 바리콘 케이스, 발전자, 각종 단자판, 변성기, 플러그, 프린트 기관, 튜너, 스피커, 마이크로폰, 헤드폰, 소형 모터, 자기 헤드 베이스, 반도체, 액정, FDD 캐리지, FDD 샤프트, 모터 브러시 홀더, 파라볼라 안테나, 컴퓨터 관련 부품 등으로 대표되는 전기·전자 부품; VTR 부품, 텔레비전 부품, 다리미, 헤어드라이어, 밥솥 부품, 전자레인지 부품, 음향 부품, 오디오·레이저 디스크(등록상표)·컴팩트 디스크 등의 음성 기기 부품, 조명 부품, 냉장고 부품, 에어컨 부품, 타이프라이터 부품, 워드프로세서 부품 등으로 대표되는 가정, 사무 전기 제품 부품에의 적용도 가능하다. 그 외, 오피스 컴퓨터 관련 부품, 전화기 관련 부품, 팩시밀리 관련 부품, 복사기 관련 부품, 세정용 지그, 모터 부품, 라이터, 타이프라이터 등으로 대표되는 기계 관련 부품: 현미경, 쌍안경, 카메라, 시계 등으로 대표되는 광학 기기, 정밀 기계 관련 부품; 밸브 알터네이터 터미널, 알터네이터 커넥터, IC 레귤레이터, 라이트 디야용 포텐서미터 베이스, 배기 가스 밸브 등의 각종 밸브, 연료 관계·배기계·흡기계 각종 파이프, 에어인테이크 노즐 스노클, 인테이크 매니폴드, 연료 펌프, 엔진 냉각수 조인트, 카브레타 메인바디, 카브레타 스페이서, 배기 가스 센서, 냉각수 센서, 유온(油溫) 센서, 스로틀 포지션 센서, 크랭크 샤프트 포지션 센서, 에어 플로우 미터, 브레이크 패드 마모 센서, 에어컨용 써모스탯 베이스, 난방 온풍 플로우 컨트롤 밸브, 라디에이터 모터용 브러시 홀더, 워터 펌프 임펠러, 터빈 베인, 와이퍼 모터 관계 부품, 듀스트리뷰터, 스타터 스위치, 스타터 릴레이, 트랜스미션용 와이어하네스, 윈도우 워셔 노즐, 에어컨 패널 스위치 기관, 연료 관계 전자기 밸브용 코일, 휴즈용 커넥터, 혼 터미널, 전장 부품 절연판, 스텝 모터 로터, 램프 소켓, 램프 리플렉터, 램프 하우징, 브레이크 피스톤, 솔레노이드 보빈, 엔진 오일 필터, 점화 장치 케이스, 차속 센서, 케이블 라이너 등의 자동차·차량 관련 부품 등 각종 용도를 예시할 수 있다.
- [0169] 실시예
- [0170] 이하에 실시예를 나타내어, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예의 기재에 한정되는 것은 아니다.
- [0171] [참고예에서 제조한 PAS의 평가 방법]
- [0172] (1) 분자량 측정 및 분자량 분포 형상의 평가 방법
- [0173] PAS의 분자량 측정은, 사이즈 배제 크로마토그래피(SEC)의 일종인 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 실시했다. 측정 시료는, PAS 5mg에 1-클로로나프탈렌 5g을 더하여 250℃로 가열하여 용해시키고, 이 용액을 실온까지 냉각하여 슬러리상으로 하고, 멤브레인 필터(공경(孔徑) 0.1 $\mu$ m)로 여과함으로써 조제했다. 조제한 시료를 하기 조건으로 GPC 측정하고, 폴리스티렌 환산으로 수평균 분자량(Mn)과 중량 평균 분자량(Mw)을 산출했다.
- [0174] 장치: Senshu Scientific co., ltd. 제조 SSC-7110
- [0175] 칼럼명: Shodex UT806M  $\times$  2
- [0176] 용리액: 1-클로로나프탈렌
- [0177] 검출기: 시차 굴절률 검출기
- [0178] 칼럼 온도: 210℃
- [0179] 프레 향온조 온도: 250℃
- [0180] 펌프 향온조 온도: 50℃
- [0181] 검출기 온도: 210℃

- [0182] 유량: 1.0mL / 분
- [0183] 시료 주입량: 300  $\mu$ L.
- [0184] PAS의 분자량 분포 형상의 평가는, 상기 GPC 측정에 의해 얻어진 크로마토그램의 농도분율을 순차 적산하고, 횡축에 분자량(대수값), 종축에 농도분율의 적산값을 플롯하고, 우선 적분 분자량 분포 곡선을 작성하고, 이 적분 분자량 분포 곡선의 횡축의 분자량값이 100부터 10,000의 범위를 잘라내어, 분자량 100부터 10,000까지의 누적 적분값을 100으로 했을 때의 분자량 100부터 4,000까지의 누적 적분값을 산출하고, 이 값을 분자량 분포 형상으로 했다.
- [0185] (2) 멜트 플로우 레이트(MFR)
- [0186] PAS의 용융 유동성 평가는, ASTM-D1238-70에 준거하여 멜트 플로우 레이트(10분당의 수지 토출량: g / 10min)를 측정하고, 그 값을 비교함으로써 행했다.
- [0187] 장치: Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. 제조 멜트 인덱서(길이 8.0mm, 홀 직경 2.095mm의 오리피스 사용)
- [0188] 하중: 5,000g
- [0189] 샘플량: 7g
- [0190] 온도: 315.5℃(용융 시간 5분간).
- [0191] (3) MFR2 / MFR1로 나타내는 변화율
- [0192] PAS의 멜트 플로우 레이트를 MFR1로 하고, PAS와 에폭시 실란 커플링제를 중량비 100:1로 혼합하여 315.5℃에서 5분간 가열 후의 멜트 플로우 레이트를 MFR2로 한 경우에, MFR2 / MFR1로 나타내는 변화율은, 우선 ASTM-D1238-70에 준거하여 PAS의 멜트 플로우 레이트를 측정하여 MFR1을 구하고, 이어서 PAS 1g과 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제조 KBM-303) 0.01g을 유발과 유봉을 이용하여 혼합한 혼합물에 대해서 315.5℃에서 5분간 가열하여 멜트 플로우 레이트를 측정하여 MFR2를 구하고, MFR2 / MFR1을 산출했다.
- [0193] (4) 잔사량
- [0194] 공압 캡과 채집 로트를 구비한 Senshu Scientific co., ltd. 제조의 SUS 시험관에, 미리 칭량해 둔 포어 사이즈 1 $\mu$ m의 PTFE 멤브레인 필터를 세트하고, 약 80 $\mu$ m 두께로 프레스 필름화한 PAS 100mg 및 1-클로로나프탈렌 2g을 재어 넣고 나서 밀폐했다. 이를 Senshu Scientific co., ltd. 제조의 고온 여과 장치 SSC-9300에 삽입하고, 250℃에서 5분간 가열 진탕하여 PAS를 1-클로로나프탈렌에 용해했다. 공기를 포함한 20mL의 주사기를 공압 캡에 접속한 후, 피스톤을 압출하여 용액을 멤브레인 필터로 여과했다. 멤브레인 필터를 취출하고, 150℃에서 1시간 진공 건조하고 나서 칭량했다. 여과 전후의 멤브레인 필터 중량의 차를 잔사량(중량%)으로 했다.
- [0195] (A) PAS
- [0196] [참고예 1] PAS:A1의 조제
- [0197] 교반기와 저부(底部)에 배출 밸브를 구비한 오토클레이브에 증류용 장치와 알칼리 트랩을 접속하고, 48.3% 수황화나트륨 수용액 11.6kg(100몰), 48.9% 수산화나트륨 수용액 8.25kg(101몰), N-메틸-2-피롤리돈 16.4kg(165몰), 아세트산나트륨 1.56kg(19.0몰)을 투입하고, 반응 용기 내를 충분히 질소 치환했다.
- [0198] 오토클레이브 내에 질소를 통과하여 60rpm으로 교반하면서 237℃까지 3시간 걸쳐 서서히 가열하여 탈액을 행하고, 유출액 12kg을 얻었다. 이 유출액을 가스 크로마토그래피로 분석한 바 유출액의 조성은 물 10.2kg, N-메틸-2-피롤리돈이 1.8kg이며, 이 단계에서는 반응계 내에 물은 20g(1몰) 잔존해 있고, N-메틸-2-피롤리돈은 14.6kg 잔존해 있음을 알 수 있었다. 또, 탈수 조작을 통해 반응계로부터 비산한 황화수소는 0.675몰이었다.
- [0199] 이어서, 오토클레이브를 170℃ 이하까지 냉각한 후, p-디클로로벤젠 15kg(101.8몰), N-메틸-2-피롤리돈 14.6kg(147몰)을 투입하고, 다시 반응 용기 내를 충분히 질소 치환하고, 밀봉했다. 이에 따라, 혼합물 중의 디할로젠화 방향족 화합물의 사용량은, 설파이드화제의 황 1몰당 102.5몰이 되었다. 또, 투입 조작에 의해 내온은 130℃까지 저하되었다.
- [0200] 계속해서, 250rpm으로 교반하면서 130℃에서 275℃까지 약 2시간 걸쳐 반응 용기 내를 승온하고, 275℃에서 70분간 더 보지하여 반응시켰다. 계 내의 압력은 1.10MPa이었다.

- [0201] (공정 1)
- [0202] 반응 종료 후, 오토클레이브 저부의 배출 밸브를 개방하고, 1.10MPa, 275℃의 반응액을, 220℃로 가열한 상압의 교반기 부착 용기(증류용 장치 부착)에 15분 걸쳐 플래시했다. 그 후, 교반하면서 용기를 240℃로 유지하여 N-메틸-2-피롤리돈을 증류 제거한 후, 가열을 정지하여 냉각하고, 용기 내의 고형분을 회수했다.
- [0203] (공정 2)
- [0204] 공정 1에서 얻어진 고형물을 별도의 교반기 부착 용기에 투입하고, 이온 교환수 108kg을 더하여 70℃에서 30분 교반한 후, 가압 여과기로 여과하여 케이크를 얻었다.
- [0205] 상기에서 얻어진 케이크를, 교반기 부착 내압성 용기에 투입하고, 이온 교환수 128kg을 더하여 질소 치환 후 192℃까지 승온하여 30분 교반했다. 그 후 용기를 냉각하여 슬러리를 취출하고, 가압 여과기로 여과하여 케이크를 얻었다.
- [0206] 상기에서 얻어진 케이크를, 다시 교반기 부착 용기에 투입하고, 이온 교환수 108kg을 더하여 70℃에서 30분 교반한 후, 가압 여과기로 여과하여 케이크를 얻는 공정을 3회 반복했다.
- [0207] 얻어진 습윤 상태의 케이크를 질소 기류하, 120℃에서 3시간 건조함으로써 건조 폴리아릴렌설파이드(PAS)를 얻었다. 얻어진 건조 PAS의 수분 함유량을 JIS K 7251에 나타나는 방법에 따라서 칼피셔법으로 측정한 바 0.1중량%였다.
- [0208] (공정 3)
- [0209] 공정 2에서 얻어진 건조 PAS를 교반기 부착 용기에 투입하고, N-메틸-2-피롤리돈 54kg(PAS에 대한 중량 욕비는 5)을 더하여 30℃에서 20분 교반한 후, 가압 여과기로 여과하여 케이크를 얻었다.
- [0210] (공정 4)
- [0211] 공정 3에서 얻어진 습윤 상태의 케이크(PAS로서 10.8kg을 포함함)를 4L / 분 (폴리아릴렌설파이드 1kg당 0.4L / 분)의 유량으로 질소 플로우를 행하면서, 200℃에서 20시간 가열함으로써 NMP를 증류 제거하고, 건조 PAS를 얻었다.
- [0212] 얻어진 PAS:A1을 분석한 바, 중량 평균 분자량 Mw는 40,000, 분자량 100부터 10,000까지의 누적 적분값을 100으로 했을 때의 분자량 100부터 4,000까지의 누적 적분값을 산출한 바 52였다. 또한, MFR1은 637g / 10분, MFR2는 32g / 10분이고, MFR2 / MFR1로 나타내는 변화율은 0.050이었다. 1-클로로나프탈렌 용매에 용해한 후의 잔사량은, 0.6중량%였다.
- [0213] [참고예 2] PAS:A2의 조제
- [0214] 참고예 1에서 얻어진 PAS:A1에 대해서, 산소 농도 2%, 220℃, 12시간의 조건으로 열산화 처리를 행했다. 얻어진 PAS:A2를 분석한 바, 중량 평균 분자량 Mw는 45,000, 분자량 100부터 10,000까지의 누적 적분값을 100으로 했을 때의 분자량 100부터 4,000까지의 누적 적분값을 산출한 바 51이었다. 또한, MFR1은 450g / 10분, MFR2는 25g / 10분이고, MFR2 / MFR1로 나타내는 변화율은 0.055였다. 1-클로로나프탈렌 용매에 용해한 후의 잔사량은, 1.8중량%였다.
- [0215] [참고예 3] PAS:A3의 조제
- [0216] 참고예 1에서 얻어진 PAS:A1에 대해서, 산소 농도 11%, 220℃, 12시간 열산화 처리를 행했다. 얻어진 PAS:A3을 분석한 바, 중량 평균 분자량 Mw는 49,000, 분자량 100부터 10,000까지의 누적 적분값을 100으로 했을 때의 분자량 100부터 4,000까지의 누적 적분값을 산출한 바 49였다. 또한, MFR1은 100g / 10분, MFR2는 7.5g / 10분이고, MFR2 / MFR1로 나타내는 변화율은 0.071이었다. 1-클로로나프탈렌 용매에 용해한 후의 잔사량은, 13중량%였다.
- [0217] [참고예 4] PAS:A'1의 조제
- [0218] 참고예 1의 공정 3을 실시하지 않았던 것 이외에는, 참고예 1과 마찬가지로 하여 PAS를 제조했다. 얻어진 PAS:A'1을 분석한 바, 중량 평균 분자량 Mw는 39,000, 분자량 100부터 10,000까지의 누적 적분값을 100으로 했을 때의 분자량 100부터 4,000까지의 누적 적분값을 산출한 바 54였다. MFR1은 657g / 10분, MFR2는 41g / 10분이며, MFR2 / MFR1로 나타내는 변화율은 0.062였다. 1-클로로나프탈렌 용매에 용해한 후의 잔사량은, 0.6중량%

였다.

- [0219] [참고예 5] PAS:A'2의 조제
- [0220] 참고예 1의 반응 종료 후에 공정 1을 실시하지 않고, 공정 3을 3회 반복적으로 실시하고, 이어서 참고예 1의 공정 2를 실시하여 PAS를 제조했다. 얻어진 PAS:A'2를 분석한 바, 중량 평균 분자량 Mw는 42,000, 분자량 100부터 10,000까지의 누적 적분값을 100으로 했을 때의 분자량 100부터 4,000까지의 누적 적분값을 산출한 바 42였다. 또한, MFR1은 580g / 10분, MFR2는 72g / 10분이고, MFR2 / MFR1로 나타내는 변화율은 0.124였다. 1-클로로나프탈렌 용매에 용해한 후의 잔사량은, 0.5중량%였다.
- [0221] (B) 관능기를 갖는 유기 실란 커플링제
- [0222] B1: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제조 KBM-303(2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란)
- [0223] B2: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제조 KBE-903(3-아미노프로필트리에톡시실란)
- [0224] B3: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제조 KBE-9007N(3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란).
- [0225] (C) 올레핀계 엘라스토머
- [0226] C1: Sumitomo Chemical Company, Limited 제조 BONDFAST E(에틸렌 · 글리시딜메타크릴레이트 · 아크릴산메틸 공중합체)
- [0227] C2: Mitsui Chemicals, Inc. 제조 TAFMER A0550S(에틸렌 · 부텐 공중합체).
- [0228] [실시예에서 제조한 PAS 수지 조성물의 평가 방법]
- [0229] (1) 분산 입경
- [0230] PAS 수지 조성물 펠렛을, 실린더 온도 310℃, 금형 온도 145℃로 설정한 Sumitomo Heavy Industries, Ltd. 제조 사출 성형기(SE50DUZ-C160)에 공급하고, 충전 시간 0.8s로 충전, 충전 압력의 75%의 보압(保壓)으로 사출 성형을 행하고, ISO 20753에 규정되는 타입 A1 시험편을 얻었다. 시험편을 중심부로부터 절단하고, -20℃에서 0.1μm 이하의 박편을 절삭하고, Hitachi, Ltd. 제조 H-7100형 투과형 전자 현미경(분해능(입자상) 0.38nm, 배율 50 ~ 60만배)으로, 1만배로 확대하여 사진 촬영한 후, (A) PAS 중에 분산하는 (C) 올레핀계 엘라스토머의 분산 입자 부분에 대해서, 우선 각각의 최대경과 최소경을 측정하여 평균값을 그 분산 입자경으로 하고, 그 후 그들의 평균값으로서 수평균 분산 입자경(nm)을 구했다.
- [0231] (2) 가열 감량
- [0232] 미리 330℃에서 3시간 가열한 알루미늄 컵에 본 발명의 PAS 수지 조성물 펠렛 10g을 칭량하고, 320℃의 열풍 건조기로 2시간 가열했다. 그 후 건조제가 들어간 데시케이터 내에 취출하여 냉각하고 나서 중량을 칭량하고, 가열 전의 중량에 대한, 가열 전후에 있어서의 중량 감소값의 중량 백분율로서 가열 감량(%)을 계산했다.
- [0233] (3) 강온 결정화 온도
- [0234] 본 발명의 PAS 수지 조성물의 펠렛 약 10mg을 칭량하고, PerkinElmer, Inc. 제조 시차 주사 열량계 DSC-7을 이용하여, 승온 속도 20℃ / 분으로 승온하고, 340℃에서 5분간 보지 후, 20℃ / 분의 속도로 강온시켰을 때의 결정화 피크(발열 피크) 온도(℃)를 측정했다.
- [0235] (4) 스파이럴 유동 길이
- [0236] 1mm 두께(1mmt)의 스파이럴 플로우 금형을 이용하여, 실린더 온도 320℃, 금형 온도 140℃, 사출 속도 230mm / sec, 사출 압력 98MPa, 사출 시간 5sec, 냉각 시간 15sec의 조건으로 성형하고, 스파이럴 유동 길이 측정(단위: mm)을 측정했다(사용 사출 성형기: Sumitomo Heavy Industries, Ltd. 제조 SE-30D). 이 값이 클수록 유동성이 우수하다.
- [0237] (5) 버 길이
- [0238] Sumitomo Heavy Industries, Ltd. 제조 사출 성형기(SE30D)를 이용하여, 원주(圓周) 상에 (a) 폭 5mm × 길이 20mm × 두께 1,000μm, (b) 폭 5mm × 길이 20mm × 두께 700μm, (c) 폭 5mm × 길이 20mm × 두께 500μm, (d) 폭 5mm × 길이 20mm × 두께 300μm, (e) 폭 5mm × 길이 20mm × 두께 100μm, (f) 폭 5mm × 길이 20mm × 두께 50μm, (g) 폭 5mm × 길이 20mm × 두께 20μm, (h) 폭 5mm × 길이 20mm × 두께 10μm의 8개의 돌기부를 갖

는 40mm 직경 × 3mm 두께의 원반 형상 금형을 이용하여, 성형 온도 320℃, 금형 온도 130℃의 온도 조건으로 사출 성형하고, (b)의 돌기부가 선단(先端)까지 충전될 때의 (h)의 돌기부의 충전 길이를 측정하여, 버 길이(mm)로 했다. 또, 게이트 위치는 원판 중심 부분으로 했다(버 길이가 짧으면 저버성이 양호하다).

[0239] (6) 인장 신장

[0240] PAS 수지 조성물 펠렛을, 실린더 온도 310℃, 금형 온도 145℃로 설정한 Sumitomo Heavy Industries, Ltd. 제조 사출 성형기(SE50DUZ-C160)에 공급하고, 충전 시간 0.8s로 충전, 충전 압력의 75%의 보압으로 사출 성형을 행하고, ISO 20753에 규정되는 타입 A1 시험편을 얻었다. 이 시험편을 이용하여 척간 거리 115mm, 변형 속도 5 mm / 분의 속도로 인장 시험을 행하고, 파단 강도를 비(非)웰드부의 인장 강도, 파단 변형을 비웰드부의 인장 신장(%)으로 했다.

[0241] (7) 노치 부착 샤르피 충격 강도

[0242] 실린더 온도 320℃, 금형 온도 140℃에서, ISO3167에 준한 1A형 덤벨편(4.0mm 두께)을 사출 성형하고, 중앙부를 80mm로 잘라내어 V 노치를 가공한 시험편(4.0mm 폭, 노치 있음)을 작성하고, 23℃의 온도 조건하에서 ISO179에 준하여 노치 부착 샤르피 충격 강도(KJ / m<sup>2</sup>)를 측정했다.

[0243] [실시에 1 ~ 8 및 비교예 1 ~ 4]

[0244] 실린더 온도를 310℃로 설정한, 26mm 직경의 이축 압출기(Toshiba Machine Co., Ltd. 제조 TEM-26SS L / D = 64.6)를 이용하여, (A) PAS, (B) 유기 실란 커플링제, (C) 올레핀계 엘라스토머를 표 1 및 표 2에 나타내는 중량비로 드라이 블렌드하고, 압출기 원료 공급구로부터 첨가하여 용융 상태로 하고, s / r 회전수 300rpm, 전체 토출량 40kg / 시간의 조건으로 용융 혼련하여 수지 조성물 펠렛을 얻었다. 얻어진 수지 조성물 펠렛을 상기한 사출 성형에 제공하여 각종 성형품을 얻은 후, 분산 입경, 인장 신장, 노치 부착 샤르피 충격 강도를 평가했다. 또한, 상기한 방법으로 가열 감량, 강온 결정화 온도, 스파이럴 유동 길이, 버 길이를 평가했다. 결과는 표 1 및 표 2에 나타내는 바와 같았다.

[0245] [표 1]

|     |                 | 실시예 1                 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 실시예 5 | 실시예 6 | 실시예 7 | 실시예 8 |
|-----|-----------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (A) | PAS             | 종류                    | A1    | A2    | A3    | A1    | A1    | A1    | A1    |
|     |                 | 중량부                   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
|     |                 | 관능기를 갖는 유기<br>실란 커플링제 | B1    | B1    | B1    | B2    | B3    | B1    | B2    |
| (B) |                 | 중량부                   | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| (C) | 올레핀계 엘라스토머      | 종류                    | -     | -     | -     | -     | C1/C2 | C1/C2 | C1/C2 |
|     |                 | 중량부                   | -     | -     | -     | -     | 2/4   | 2/4   | 2/4   |
|     |                 | nm                    | -     | -     | -     | -     | 300   | 260   | 190   |
| 특성  | 분산 입경           |                       |       |       |       |       |       |       |       |
|     | 가열 감량           | %                     | 0.24  | 0.19  | 0.17  | 0.26  | 0.20  | 0.55  | 0.57  |
|     | 강온 결정화 온도       | °C                    | 227   | 225   | 224   | 228   | 228   | 226   | 227   |
|     | 스파이럴 유동 길이      | mm                    | 223   | 216   | 201   | 224   | 220   | 194   | 190   |
|     | 배 길이            | μm                    | 132   | 123   | 115   | 121   | 135   | 170   | 145   |
|     | 인장 신장           | %                     | 20    | 20    | 14    | 23    | 25    | 22    | 31    |
|     | 노치 부착 사르피 충격 강도 | KJ/m <sup>2</sup>     | 4     | 4     | 4     | 5     | 5     | 7     | 9     |
|     |                 |                       |       |       |       |       |       |       | 10    |

[0246]

[0247] [표 2]

|     |                    |                   | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 | 비교예 4 |
|-----|--------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| (A) | PAS                | 종류                | A' 1  | A' 2  | A' 1  | A' 2  |
|     |                    | 중량부               | 100   | 100   | 100   | 100   |
| (B) | 관능기를 갖는 유기 실란 커플링제 | 종류                | B1    | B1    | -     | -     |
|     |                    | 중량부               | 1     | 1     | -     | -     |
| (C) | 올레핀계 엘라스토머         | 종류                | -     | -     | C1/C2 | C1/C2 |
|     |                    | 중량부               | -     | -     | 2/4   | 2/4   |
| 특성  | 분산 입경              | nm                | -     | -     | 550   | 340   |
|     | 가열 감량              | %                 | 0.31  | 0.24  | 0.72  | 0.49  |
|     | 강온 결정화 온도          | °C                | 214   | 213   | 212   | 214   |
|     | 스파이럴 유동 길이         | mm                | 220   | 182   | 233   | 165   |
|     | 버 길이               | μm                | 152   | 140   | 228   | 172   |
|     | 인장 신장              | %                 | 11    | 21    | 12    | 21    |
|     | 노치 부착 샤르피 충격 강도    | KJ/m <sup>2</sup> | 2     | 4     | 4     | 7     |

[0248]

[0249] 실시예 1과 비교예 1, 실시예 6과 비교예 3을 각각 비교한다. 실시예에서는, 모두 분자량 분포 곡선에서의 분자량 100부터 10,000까지의 누적 적분값을 100으로 했을 때에, 분자량 4,000에서의 누적 적분값이 48 이상 53 이하인 폴리알릴렌설파이드이며, 폴리알릴렌설파이드의 멜트 플로우 레이트를 MFR1로 하고, 폴리알릴렌설파이드와 에폭시 실란 커플링제를 중량비 100:1로 혼합하여 315.5°C에서 5분간 가열 후의 멜트 플로우 레이트를 MFR2로 한 경우에, MFR2 / MFR1로 나타내는 변화율이 0.085 이하인 것을 특징으로 하는 PAS를 사용함으로써, 각각 대응하는 비교예에 비해, 인장 신장, 노치 부착 샤르피 충격 강도 등의 기계 강도가 향상되었다. 스파이럴 유동 길이는 거의 동등하며, 박육(薄肉) 성형성이 보지됨과 함께, 실시예에서는 가열 감량이 저감되는 점에서, 연속 성형 시의 금형 오염이 개선된다. 또한, 실시예의 강온 결정화 온도는, 비교예와 비교하여 높고, 결정화 속도가 빠른 점에서, 하이 사이클 성형성도 우수한 것을 알 수 있다. 또한 실시예에서는, 비교예와 비교하여 버 길이도 저감되었다.

[0250]

다음으로, 실시예 1과 비교예 2, 실시예 6과 비교예 4를 각각 비교한다. 실시예에서는, 각각 대응하는 비교예와 거의 동등한 우수한 인장 신장, 노치 부착 샤르피 충격 강도가 발현되었다. 한편, 실시예의 스파이럴 유동 길이는, 대응하는 비교예와 비교하여 길며, 박육 성형성이 보지되는 것을 알 수 있다.

### 산업상 이용가능성

[0251]

본 발명의 PAS 수지 조성물은, 기계 강도 및 인성이 우수함과 함께, 성형 가공성이 우수한 점에서, 자동차 부품, 전기 전자 부품 등의 구조체로서 바람직하게 이용할 수 있다.