

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 1월 9일 (09.01.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/009495 A1

(51) 국제특허분류:

C08G 75/0204 (2016.01) C08G 75/0236 (2016.01)
C08G 75/0254 (2016.01) C08G 75/0281 (2016.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/008212

(22) 국제출원일: 2019년 7월 4일 (04.07.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0077926 2018년 7월 4일 (04.07.2018) KR
10-2019-0080238 2019년 7월 3일 (03.07.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/
KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이정빈 (LEE, Jeongbin); 34122 대전시 유성구
문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한중진
(HAN, Joong Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG
화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박은주 (PARK, Eunju);
34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원,
Daejeon (KR). 조상환 (JO, Sanghwan); 34122 대전시 유
성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW
FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

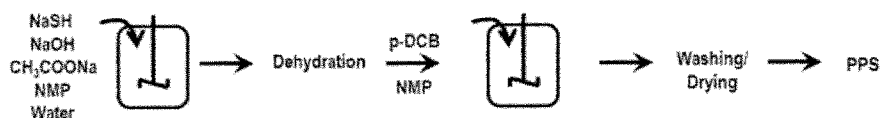
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수
하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYARYLENE SULFIDE

(54) 발명의 명칭: 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법

【도 1】



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a polyarylene sulfide. The present invention can prepare, with a high polymerization yield, the polyarylene sulfide having a higher molecular weight and equivalent or higher physical properties compared to conventional polyarylene sulfides by additionally inserting amide-based compounds in a polymerization step by optimizing the content and molar ratio of the amide-based compounds.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법에 관한 것으로, 중합 단계에서 아미드계 화합물의 함량과 몰비를 최적화하여 추가로 투입함으로써, 기존 대비 동등 이상의 물성과 높은 분자량을 갖는 폴리아릴렌 설파이드를 높은 중합 수율로 제조할 수 있다.



WO 2020/009495 A1

【발명의 명칭】

폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법

【기술분야】**5 관련 출원들과의 상호 인용**

본 출원은 2018년 7월 4일자 한국 특허 출원 제10-2018-0077926호 및 2019년 7월 3일자 한국 특허 출원 제10-2019-0080238호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10

본 발명은 성형품으로 가공시에 우수한 강도, 내열성, 난연성, 및 가공성을 갖는 폴리아릴렌 설파이드를 보다 향상된 수율로 제조하는 방법에 관한 것이다.

15 【배경기술】

폴리페닐렌설파이드(Polyphenylene sulfide; PPS)로 대표되는 폴리아릴렌 설파이드(Polyarylene sulfide, PAS)는 우수한 강도, 내열성, 난연성 및 가공성으로 인해 자동차, 전기·전자 제품, 기계류 등에서 금속, 특히 알루미늄이나 아연과 같은 다이캐스팅(die casting) 금속을 대체하는
20 소재로 폭 넓게 사용되고 있다. 특히, PPS 수지의 경우, 유동성이 좋기 때문에 유리섬유 등의 필러나 보강제와 혼련하여 컴파운드로 사용하기에 유리하다.

일반적으로 PAS는 N-메틸 피롤리돈(NMP)과 같은 아미드계 화합물
25 존재 하의 중합 조건에서 황 공급원과 디할로젠화 방향족 화합물을 중합 반응시켜 제조되고 있으며, 선택적으로 알칼리 금속염과 같은 분자량 개질제가 더 사용되기도 한다.

이러한 PAS의 용도 확대, 특히 용융 가공에 의한 성형품 용도의
30 보급에 수반하여, 제품 특성이나 성형성 등이 뛰어난 PAS로서, 예를 들어

고중합도의 PAS, 구체적으로는 고용융 점도의 PAS가 요구되게 되었다. 또한, PAS의 수요 확대에 수반하여, PAS의 제조 시에서의 수율 향상도 요구되고 있다. 일 예로, 일본등록특허 제5623277호에는 상 분리 중합 공정 후, 중합 반응계 내의 액상에 디할로 방향족 화합물, 트리할로 방향족 화합물 등의
 5 방향족 화합물을 가하는 공정, 및 상기 액상을 냉각하는 공정을 구비함으로써, 융융 점도를 높은 수준으로 유지하면서, 고수율로 입상(粒狀) PAS를 얻는 PAS의 제조 방법이 기재되어 있다. 이처럼 PAS의 제조 방법으로서, 고중합도의 PAS를 수득하는 수율을 더욱더 향상시킬 수 있는 방법이 요구되고 있었다.

10

따라서, 아미드계 화합물 존재 하에서 황 공급원과 디할로젠화 방향족 화합물을 중합 반응시키는 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법에 있어서, 고중합도의 폴리아릴렌 설파이드를 높은 수율로 제조하는 방법에 대한 연구가 필요하다.

15

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명은 탈수 반응후 중합 공정에서 아미드계 화합물의 함량을 소정의 범위로 최적화하여 추가 투입하여 반응시킴으로써, 우수한 강도,
 20 내열성, 난연성, 및 가공성 등을 나타내는 폴리아릴렌 설파이드를 우수한 수율로 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

【기술적 해결방법】

발명의 일 구현예에 따르면, 알칼리 금속의 수산화물 및 알칼리
 25 금속의 수산화물을, 물 및 아미드계 화합물의 혼합 용매 중에서 알칼리 금속의 유기산염의 존재 하에 탈수 반응(dehydration)을 수행하여, 알칼리 금속의 황화물, 및 물과 아미드계 화합물의 혼합 용매를 포함하는 황 공급원을 제조하는 제1 단계; 및 상기 황 공급원을 포함하는 반응기에 디할로젠화 방향족 화합물 및 아미드계 화합물을 첨가하고, 중합 반응시켜
 30 폴리아릴렌 설파이드를 제조하는 제2 단계를 포함하고, 상기 제2 단계에서

아미드계 화합물은 상기 알칼리 금속의 수산화물 1 당량을 기준하여 1.0 당량 내지 2.0 당량으로 첨가하며, 상기 제2 단계의 중합 반응계 내에 존재하는 아미드계 화합물에 대한 물의 몰비는 0.5 내지 0.85인, 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법이 제공된다.

5

본 발명에서, 상기 폴리아릴렌 설파이드는 약 80% 이상의 수율로 생성될 수 있고, ASTM D 1238-10 의 방법에 따라 5 kg 하중 조건 하에서 측정한 용융질량흐름률(MFR)이 200 g/10min 내지 1000 g/10min일 수 있다.

10 【발명의 효과】

상술한 바와 같이, 본 발명에 따르면 제2 단계 중합공정에서 아미드계 화합물의 함량을 최적화하여 추가로 투입함으로써, 우수한 강도, 내열성, 난연성, 및 가공성 등을 가지는 폴리아릴렌 설파이드를 높은 수율로 제조할 수 있는 우수한 효과가 있다.

15

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 구현예에 따라 실시예 1의 폴리아릴렌 설파이드를 제조하는 공정도를 간략히 도시한 것이다.

20 【발명의 실시를 위한 형태】

본 발명에서, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

25 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이
30 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자,

단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

10 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 황 공급원과 디할로젠화 방향족 화합물을 중합 반응시키는 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법에 있어서, 제2 단계 중합공정에서 아미드계 화합물의 함량 및 물비를 최적화하여 추가로 투입함으로써 고중합도의 폴리아릴렌 설파이드를 높은 수율로 제조하는 방법이 제공된다.

상기 폴리아릴렌 설파이드의 제조 알칼리 금속의 수황화물 및 알칼리 금속의 수산화물을, 물 및 아미드계 화합물의 혼합 용매 중에서 알칼리 금속의 유기산염의 존재 하에 탈수 반응(dehydration)을 수행하여, 알칼리 금속의 황화물, 및 물과 아미드계 화합물의 혼합 용매를 포함하는 황 공급원을 제조하는 제1 단계; 및 상기 황 공급원을 포함하는 반응기에 디할로젠화 방향족 화합물 및 아미드계 화합물을 첨가하고, 중합 반응시켜 폴리아릴렌 설파이드를 제조하는 제2 단계;를 포함한다.

25

여기서, 본 발명은 폴리아릴렌 설파이드를 제조하기 위하여 알칼리 금속의 수황화물 등을 사용한 탈수 반응(dehydration)을 통해 제조된 황 공급원과 디할로젠화 방향족 화합물을 반응시키는 중합 반응에서, 상기 아미드계 화합물은 상기 알칼리 금속의 수황화물 1 당량을 기준으로 1.0 당량 내지 2.0 당량으로 첨가하며, 이렇게 아미드계 화합물을 추가 투입한

후에 제2 단계의 중합 반응계 내에 존재하는 아미드계 화합물에 대한 물의 물비가 0.5 내지 0.85로 최적화되도록 하는 것을 특징으로 한다.

특히, 본 발명은 이처럼 아미드계 화합물을 소정의 함량 범위로 투입함으로써 최종 생성되는 폴리아릴렌 설파이드의 수율을 현저히 높일 수 있다. 또한, 최종 폴리머 생성물의 열적 물성도 기존 대비 동등 이상을 나타내는 폴리아릴렌 설파이드를 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리아릴렌 설파이드의 제조방법은 수율도 향상되어, 최종 생성물의 생산량을 증가시킬 수 있다.

10

더욱이, 종래에는 폴리아릴렌 설파이드 수지를 제조할 때, 분자량 조절 및 수율 향상에 어떠한 인자가 영향을 주는지 정확하게 나타나지 않았지만, 본 발명자들은 다양한 공정 인자들 중 분자량 조절과 수율에 크게 영향을 미치는 주요 인자들에 대한 다양한 실험을 수행하여, 본 발명을 완성하게 되었다. 특히, 본 발명은 중합 공정에 투입되는 아미드계 화합물의 함량에 따라 여러 반응 인자들이 어떻게 변화하는지를 면밀하게 확인함으로써, 고중합도의 높은 분자량의 폴리아릴렌 설파이드를 우수한 수율로 제조할 수 있어, 경제성을 높일 수 있는 우수한 효과를 얻을 수 있다.

20

먼저, 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 폴리아릴렌 설파이드의 제조방법에 있어서, 각 단계별로 설명하고자 한다.

상술한 제1 단계는 황 공급원을 준비하는 단계이다.

25

상기 황 공급원은 알칼리 금속의 수황화물, 및 알칼리 금속의 수산화물을, 알칼리 금속의 유기산염의 존재 하에 물 및 아미드계 화합물의 혼합용매 중에서 탈수 반응(dehydration)을 수행하여 제조된 것이다. 따라서, 상기 황 공급원은 알칼리 금속의 수황화물과 알칼리 금속의 수산화물의 반응에 의해 생성된 알칼리 금속의 황화물과 함께, 탈수 반응

30

후 잔류하는 물, 아미드계 화합물의 혼합 용매를 포함할 수 있다.

이후, 본 발명에서는 연속으로 상기 황 공급원과 디할로젠화
방향족 화합물 및 아미드계 화합물을 이용하여, 중합을 통해 수율이 우수한
5 폴리아릴렌 설파이드를 제조한다.

상기 알칼리 금속의 황화물은 반응시 사용되는 알칼리 금속의
수황화물의 종류에 따라 결정될 수 있으며, 구체적인 예로는 황화리튬,
황화나트륨, 황화칼륨, 황화루비듐 또는 황화세슘 등을 들 수 있으며 이들
10 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 포함될 수 있다.

상기 알칼리 금속의 수황화물과 알칼리 금속의 수산화물의 반응에
의한 황 공급원의 제조시, 사용 가능한 알칼리 금속의 수황화물은 구체적인
예로는 황화수소리튬, 황화수소나트륨, 황화수소칼륨, 황화수소루비듐 또는
15 황화수소세슘등을 들 수 있다. 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이
사용될 수 있으며, 이들의 무수물 또는 수화물도 사용 가능하다.

또한, 상기 알칼리 금속의 수산화물의 구체적인 예로는 수산화리튬,
수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화루비듐, 또는 수산화세슘 등을 들 수
20 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기
알칼리 금속의 수산화물은 알칼리 금속의 수황화물 1 당량에 대하여 약
0.90 내지 약 2.0의 당량비, 보다 구체적으로는 약 1.0 내지 약 1.5의
당량비, 보다 더 구체적으로는 약 1.0 내지 약 1.1의 당량비로 사용될 수
있다.

25

한편, 본 발명에 있어서, 당량은 몰 당량(eq/mol)을 의미한다.

또한, 상기 알칼리 금속의 수황화물과 알칼리 금속의 수산화물의
반응에 의한 황 공급원의 제조시, 중합 조제로서 중합반응을 촉진시켜
30 단시간 내에 폴리아릴렌 설파이드의 중합도를 높일 수 있도록 알칼리

금속의 유기산염을 함께 투입한다. 상기 알칼리 금속의 유기산염은 구체적으로, 아세트산 리튬, 또는 아세트산 나트륨 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 알칼리 금속의 유기산염은 폴리아릴렌 설파이드의 중합도를 증가시키는 측면에서, 알칼리 금속의 수황화물 1 당량에 대해 약 0.01 이상, 또는 약 0.05 이상, 또는 약 0.1 이상, 또는 약 0.18 이상, 또는 약 0.23 이상의 당량비로 사용될 수 있다. 다만, 상기 알칼리 금속의 유기산염이 촉매 역할을 하는 중합 조제이라는 측면에서 과량 사용시 제조 원가 상승의 요인임을 감안할 때, 바람직하게는 약 1.0 이하, 또는 약 0.8 이하, 또는 약 0.6 이하, 또는 약 0.5 이하, 또는 약 0.45 이하의 당량비로 사용될 수 있다.

상기한 알칼리 금속의 수황화물과 알칼리 금속의 수산화물의 반응은, 물과 아미드계 화합물의 혼합용매 중에서 수행될 수 있는데, 이때 상기 아미드계 화합물의 구체적인 예로는 N,N-디메틸포름아미드 또는 N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드 화합물; N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 또는 N-시클로헥실-2-피롤리돈 등의 피롤리돈 화합물; N-메틸- ϵ -카프로락탐 등의 카프로락탐 화합물; 1,3-디알킬-2-이미다졸리디논 등의 이미다졸리디논 화합물; 테트라메틸 요소 등의 요소 화합물; 또는 헥사메틸인산 트리아미드 등의 인산 아미드 화합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이 중에서도 반응 효율 및 폴리아릴렌 설파이드 제조를 위한 중합시 중합용매로의 공용매 효과를 고려할 때 상기 아미드계 화합물은 보다 구체적으로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 일 수 있다.

상기 제1 단계에서 아미드계 화합물은 상기 알칼리 금속의 수황화물 1 당량을 기준으로 약 1.0 당량 내지 약 2.0 당량, 혹은 약 1.3 당량 내지 2.0 당량, 혹은 약 1.35 당량 내지 1.65 당량으로 사용할 수 있다. 상기 제1 단계에서 아미드계 화합물의 함량은 탈수과정을 통하여 형성된 황화합물과의 화합물 형성을 효과적으로 이루어지도록 하고, 이로써 이후 진행되는 중합 과정이 효과적으로 이루어지도록 하는 측면에서 상술한

바와 같은 범위로 사용할 수 있다.

또한, 상기 제1 단계에서 물은 아미드계 화합물 1 당량에 대하여 약 1 내지 약 8의 당량비로 사용될 수 있으며, 보다 구체적으로는 약 1.5 내지 약 5, 보다 더 구체적으로는 약 2.5 내지 약 4.5의 당량비로 사용될 수 있다.

한편, 상기 제1 단계에서, 알칼리 금속의 수산화물 및 알칼리 금속의 수산화물 등을 포함하는 반응물은 탈수 반응(dehydration)을 통해 알칼리 금속의 황화물을 생성시킬 수 있다. 이 때, 상기 탈수 반응은 약 130 내지 약 220 °C의 온도 범위에서, 약 100 rpm 내지 약 500 rpm의 속도로 교반하여 수행될 수 있다. 보다 구체적으로는 약 175 °C 내지 약 215 °C의 온도 범위에서 약 100 rpm 내지 약 300 rpm의 속도로 교반하여 수행될 수 있다. 이 때, 상기 탈수 반응의 시간은 약 30 분에서 6 시간 이내, 또는 약 1 시간에서 약 3 시간 이내로 수행될 수 있다.

이러한 탈수 공정 동안에 반응물 중 물 등의 용매가 증류 등을 통해 제거될 수 있으며, 물과 함께 아미드계 화합물의 일부가 배출되고, 또 황 공급원 내 포함된 일부 황이 탈수 공정 동안의 열에 의해 물과 반응하여 황화수소 기체로서 휘산될 수 있다. 또 이때 상기 황화수소와 동일 물의 알칼리 금속의 수산화물이 생성될 수 있다.

특히, 상기 제1 단계에서의 탈수 반응을 수행하는 동안 발생하는 탈수액, 즉, 탈수 공정을 수행하며 외부로 제거되는 탈수액에서, 물과 아미드계 화합물의 혼합용매를 포함하는 전체 혼합물의 총 부피를 기준으로 아미드계 화합물은 약 25 % 내지 약 35 %(v/v), 또는 약 28 % 내지 약 32 %(v/v)로 포함될 수 있다.

한편, 상기와 같은 알칼리 금속의 수산화물, 알칼리 금속의 수산화물 및 알칼리 금속염의 반응 결과로, 알칼리 금속의 황화물이 물과

아미드계 화합물의 혼합 용매 중에 고체상으로 석출되며, 반응계 중에는 미반응의 알칼리 금속의 수황화물이 일부 잔류할 수 있다. 이에 따라 본 발명에 따른 폴리아릴렌 설파이드 제조시 황 공급원으로, 상기한 알칼리 금속의 수황화물과 알칼리 금속의 수산화물을 반응시켜 제조한 황 공급원이
5 사용될 경우, 황 공급원의 몰비는 반응 결과로 석출된 알칼리 금속의 황화물과, 미반응의 알칼리 금속 수황화물의 총 몰비를 의미한다.

이어서, 상기한 반응 결과로 생성된 알칼리 금속의 황화물을 포함한 반응 생성물 중의 물 등의 용매를 제거하기 위해, 탈수 공정이 추가로
10 수행될 수 있다. 상기 탈수 공정은 이 분야에 잘 알려진 방법에 따라 수행될 수 있는 바, 그 조건이 크게 제한되지 않으며, 구체적인 공정 조건은 전술한 바와 같다.

또한, 상기 탈수 공정 동안에 황 공급원내, 즉, 황 함유 반응물로
15 투입한 알칼리 금속의 수황화물 등과 계내에 잔존하는 황 공급원내에 포함된 황이 물과 반응하여 황화수소와 알칼리 금속 수산화물이 생성되고, 생성된 황화수소는 휘산되기 때문에, 탈수 공정 동안에 계 외로 휘산하는 황화수소에 의해 탈수 공정 후 계내에 잔존하는 황 공급원 중의 황의 양은 감소될 수 있다. 일례로, 알칼리 금속 수황화물을 주성분으로 하는 황
20 공급원을 사용할 경우, 탈수 공정 후에 계내에 잔존하는 황의 양은, 반응물로 투입한 황 공급원, 즉, 황 함유 반응물인 알칼리 금속의 수황화물에 포함된 황의 몰 양에서 계 외로 휘산한 황화수소의 몰 양을 뺀 값과 동일하다. 이에 따라 계 외로 휘산한 황화수소의 양으로부터 탈수 공정 후 계내에 잔존하는 황 공급원 중에 포함된 유효 황의 양을 정량하는
25 것이 필요하다. 구체적으로, 상기 탈수 공정은 유효 황 1몰에 대하여 물이 약 1 내지 약 5의 몰비, 보다 구체적으로는 약 1.5 내지 약 4, 보다 더 구체적으로는 약 1.75 내지 약 3.5의 몰비가 될 때까지 수행될 수 있다. 상기 탈수 공정에 의해 황 공급원내 수분량이 지나치게 감소하는 경우에는 중합 공정에 앞서 물을 첨가하여 수분량을 조절할 수 있다. 상기 탈수
30 공정에 의해 황 공급원내 수분량이 지나치게 감소하는 경우에는 중합

공정에 앞서 물을 첨가하여 수분량을 조절할 수 있다.

이에 따라, 상기한 바와 같은 알칼리 금속의 수황화물과 알칼리 금속의 수산화물의 반응 및 탈수에 의해 제조된 황 공급원은, 알칼리 금속의 황화물과 함께, 물 및 아미드계 화합물의 혼합용매를 포함할 수 있으며, 특히 상기 물은 황 공급원내 포함된 황 1몰에 대해 구체적으로 약 1.75 내지 약 3.5의 몰비로 포함될 수 있다. 또한, 상기 황 공급원은 황과 물의 반응에 의해 생성된 알칼리 금속의 수산화물을 더 포함할 수 있다.

10 한편, 본 발명의 일 구현예에 따라, 제2 단계는 상기 황 공급원을 디할로젠화 방향족 화합물과 중합 반응시켜 폴리아릴렌 설파이드를 제조하는 단계이다.

본 발명은 상기 황 공급원과 디할로젠화 방향족 화합물을 15 반응시키는 제2 단계의 중합 반응에서 아미드계 화합물의 함량을 최적화하여 추가로 투입함으로써 고중합도의 폴리아릴렌 설파이드를 높은 수율로 제조하는 것을 특징으로 한다.

상기 2단계 중합 공정에서 아미드계 화합물은 상기 황 공급원을 20 포함하는 반응기에 디할로젠화 방향족 화합물과 함께 투입되는 것으로, 상기 알칼리 금속의 수황화물 1 당량을 기준으로 약 1.0 당량 내지 약 2.0 당량으로 투입되어야 한다. 상기한 함량 범위 내로 투입될 경우, 제조되는 폴리아릴렌 설파이드 내에 존재하는 클로린 함량의 증가에 대한 우려 없이, 우수한 물성적 특징을 갖는 폴리아릴렌 설파이드를 제조할 수 있다. 황 공급원과 디할로젠화 방향족 화합물의 첨가량 제어에 따른 개선 효과의 25 우수함을 고려할 때, 보다 구체적으로는 상기 아미드계 화합물은 약 1.2 당량 이상 내지 2.0 당량 이하, 혹은 약 1.35 당량 초과 내지 2.0 당량, 혹은 약 1.4 당량 이상 내지 약 1.95 당량 이하, 혹은 약 1.65 당량 이상 내지 약 1.95 당량 이하로 투입될 수 있다.

30

특히, 상기 제1 단계에서 제조된 황 공급원 중에 포함된 아미드계 화합물이 공용매로서 작용할 수 있으므로, 제2 단계에서 첨가되는 아미드계 화합물은 중합반응계 내에 존재하는 아미드계 화합물에 대한 물(H_2O)의 몰비(물/아미드계 화합물의 몰비)가 약 0.5 내지 약 0.85 가 되도록 하는 양으로 첨가되어야 하며, 보다 구체적으로는 약 0.5 내지 약 0.8의 몰비, 혹은 약 0.55 내지 약 0.8의 몰비, 혹은 약 0.58 내지 약 0.75의 몰비가 되도록 하는 양으로 첨가될 수 있다. 이는 제2 단계의 중합 반응 진행시 계 내에 존재하는 최종 아미드계 화합물 및 물의 함량과 몰비에 해당하는 것으로, 제1 단계의 탈수 반응을 통해 얻어진 황 공급원에서 남아있는 아미드계 화합물과 물의 함량에, 제2 단계에서 추가로 투입되는 아미드계 화합물의 함량을 더한 총량에 대한 물의 함량과 몰비라고 할 수 있다.

여기서, 상기 제2 단계의 중합 공정에서 추가로 투입되는 아미드계 화합물의 함량은, 결국 최종 중합 반응계 내의 아미드계 화합물에 대한 물(H_2O)의 몰비에 영향을 미치게 됨으로써 중요하다. 따라서, 상기 제2 단계에서 추가로 첨가되는 아미드계 화합물의 함량이 약 1.0 당량 이상 내지 약 2.0 당량 이하, 약 1.2 당량 이상 내지 2.0 당량 이하, 혹은 약 1.35 당량 초과 내지 2.0 당량, 혹은 약 1.4 당량 이상 내지 약 1.95 당량 이하, 혹은 약 1.65 당량 이상 내지 약 1.95 당량 이하가 되었을 때에, 최적화된 아미드계 화합물에 대한 물(H_2O)의 몰비인 약 0.5 이상 내지 약 0.85 이하, 혹은 약 0.5 이상 내지 약 0.8 이하의 몰비, 혹은 약 0.55 이상 내지 약 0.8 이하, 혹은 약 0.58 이상 내지 약 0.75 이하의 몰비를 유지함으로써 높은 수율과 함께 높은 분자량을 나타낼 수 있다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 제2 단계에서 황 공급원과 디할로젠화 방향족 화합물의 중합반응은 비프로톤성 극성 유기용매로서, 고온에서 알칼리에 대해 안정적인 아미드계 화합물의 용매 중에서 수행된다. 상기 아미드계 화합물의 구체적인 예는 앞서 설명한 바와 같으며, 예시된 화합물들 중에서도 반응 효율 등을 고려할 때, 보다 구체적으로 상기 아미드계 화합물은 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)일 수 있다.

한편, 상기 폴리아릴렌 설파이드의 제조를 위해 사용 가능한 디할로젠화 방향족 화합물은, 방향족 고리에서의 두 개의 수소가 할로겐 원자로 치환된 화합물로서, 구체적인 예로는 o-디할로벤젠, m-디할로벤젠, p-디할로벤젠, 디할로톨루엔, 디할로나프탈렌, 디할로비페닐, 디할로벤조산, 디할로디페닐에테르, 디할로디페닐설폰, 디할로디페닐설폭사이드 또는 디할로디페닐 케톤 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 디할로젠화 방향족 화합물에 있어서, 할로겐 원자는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드일 수 있다. 이 중에서도 폴리아릴렌 설파이드 제조시 반응성 및 부반응 생성 감소 효과 등을 고려할 때, p-디클로로벤젠(p-DCB)이 사용될 수 있다.

상기 디할로젠화 방향족 화합물은 상기 알칼리 금속의 수산화물 1 당량을 기준으로 약 0.8 내지 약 1.2의 당량으로 투입될 수 있다. 상기한 함량 범위 내로 투입될 경우, 제조되는 폴리아릴렌 설파이드의 용융점도 저하 및 폴리아릴렌 설파이드 내에 존재하는 클로린 함량의 증가에 대한 우려 없이, 우수한 물성적 특징을 갖는 폴리아릴렌 설파이드를 제조할 수 있다. 황 공급원과 디할로젠화 방향족 화합물의 첨가량 제어에 따른 개선 효과의 우수함을 고려할 때, 보다 구체적으로는 디할로젠화 방향족 화합물은 약 0.9 내지 1.1의 당량으로 투입될 수 있다.

또한, 상기 제2 단계를 진행하기 전에, 디할로젠화 방향족 화합물의 기화를 막기 위해 상기 황 공급원을 포함하는 반응기의 온도를 약 150 °C 이상에서 약 200 °C 미만의 온도로 하강시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

또한, 상기 중합반응시 분자량 조절제, 가교제 등 중합반응이나 분자량을 조절하기 위한 기타 첨가제가 최종 제조되는 폴리아릴렌 설파이드의 물성 및 제조 수율을 저하시키지 않는 범위 내의 함량으로 더 첨가될 수도 있다.

상기 황 공급원과 디할로젠화 방향족 화합물의 중합 반응은 약 200 °C 내지 약 300 °C에서 수행될 수 있다. 또는 상기한 온도 범위 내에서 온도를 변화시키며 다단계로 수행될 수도 있다. 구체적으로는 약 200 °C
5 이상 약 250 °C 미만에서의 1차 중합반응 후, 연속하여 1차 중합반응시의 온도보다 높은 온도에서, 구체적으로는 약 250 °C 내지 약 300 °C에서 2차 중합반응이 수행될 수 있다.

상기한 중합반응의 결과로 생성된 반응생성물은, 수상과
10 유기상으로 분리되어 있으며, 이때 유기상 중에 중합반응물인 폴리아릴렌 설파이드가 용해되어 포함된다. 이에 따라 제조된 폴리아릴렌 설파이드의 석출 및 분리를 위한 공정이 선택적으로 더 수행될 수 있다.

구체적으로, 상기 폴리아릴렌 설파이드의 석출은 황 1 당량에
15 대하여 물을 약 3 내지 5의 당량비로 반응 혼합물에 첨가하고 냉각함으로써 수행될 수 있다. 상기한 함량 범위로 물이 첨가될 때, 우수한 효율로 폴리아릴렌 설파이드를 석출할 수 있다.

이후 석출된 폴리아릴렌 설파이드에 대해서는 통상의 방법에 따라,
20 세척 및 여과 건조 공정이 선택적으로 더 수행될 수 있다.

상기 폴리아릴렌 설파이드의 구체적인 제조 방법은 후술하는 실시예를 참고할 수 있다. 그러나, 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법이 본 명세서에 기술한 내용에 한정되는 것은 아니며, 상기 제조 방법은 본
25 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 채용하는 단계를 추가로 채용할 수 있고, 상기 제조 방법의 단계(들)는 통상적으로 변경 가능한 단계(들)에 의하여 변경될 수 있다.

한편, 상기한 바와 같은 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리아릴렌
30 설파이드의 제조방법에 의해 기존 대비 동등 이상의 열적 물성을

나타내면서도, 수율이 우수한 폴리아릴렌 설파이드를 용이하게 제조할 수 있다.

구체적으로는, 상기 제조방법에 의해 제조되는 폴리아릴렌
 5 설파이드는 약 83% 이상, 혹은 약 84% 이상, 혹은 약 84.5% 이상의 수율로
 생성되며, ASTM D 1238-10 의 방법에 따라 5 kg 하중 조건 하에서 측정된
 용융질량흐름률(MFR)이 약 200 내지 1000 g/10min, 혹은 약 250 내지 900
 g/10min, 약 280 내지 800 g/10min, 약 300 내지 700 g/10min일 수 있다.
 특히, 상기 폴리아릴렌 설파이드를 사출 성형하여 사용하는 데 가공성 향상
 10 측면에서 용융질량흐름률(MFR)은 상술한 범위로 유지될 수 있다. 여기서,
 폴리아릴렌 설파이드의 수율 및 용융질량흐름률에 대한 측정 방법은 이
 기술 분야에 잘 알려진 바에 따르며, 구체적으로는 후술되는 시험예 1에
 기재한 바를 참조할 수 있다.

또한, 상기 폴리아릴렌 설파이드는 약 270 °C 내지 약 300 °C의 녹는
 15 용융 온도(T_m), 및 약 180 °C 내지 250 °C의 결정화 온도(T_c)를 가질 수
 있다. 여기서, 상기 폴리아릴렌 설파이드의 용점(T_m) 및 결정화 온도(T_c)는
 시차주사열량분석(DSC: Differential Scanning Calorimeter) 장치(TA
 instrument, TA Q2000)를 사용하여 측정할 수 있으며, 이에 대한 측정
 20 방법은 이 기술 분야에 잘 알려진 바 구체적인 설명은 생략한다.

한편, 상기 폴리아릴렌 설파이드는 약 10000 g/mol 초과 내지 약
 30000 g/mol 이하의 중량평균분자량(M_w)를 갖는 것일 수 있다. 여기서,
 상기 폴리아릴렌 설파이드의 중량평균분자량(M_w)은 겔 투과
 25 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정할 수 있으며, 예컨대, 겔투과
 크로마토그래피(GPC) 장치로 Waters PL-GPC220 기기를 이용하고, Polymer
 Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 사용하여 측정할 수 있으며,
 이에 대한 측정 방법은 이 기술 분야에 잘 알려진 바 구체적인 설명은
 생략한다.

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

5 <실시예>

실시예 1

폴리페닐렌 설파이드(PPS) 폴리머를 만들기 위하여, 도 1과 같은 방법에 따라 탈수 반응(제1 단계) 및 중합반응(제2 단계)를 수행하였다.

10 (1) 탈수 반응

1.00 당량의 황화수소 나트륨(NaSH)과 1.05 당량(eq)의 수산화나트륨(NaOH)을 반응기 내에서 혼합하여 황화나트륨(Na_2S)을 제조하였다. 이 때, 0.44 당량의 아세트산 나트륨(CH_3COONa) 분말, 1.65 당량의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 및 4.72 당량의 탈이온수(DI water)를 상
15 반응기에 첨가하였다. 이 때, 고체 시약을 먼저 넣고 NMP, DI water 순으로 투입하였다. 먼저, 반응기 안을 질소 분위기로 만들어 준 후, 질소 라인은 제거하였다. 천천히 탈수 밸브를 열고 승온하면 반응기 내부에서 탈수물이 나오기 시작하는데, 콘덴서(condenser)를 통과시켜 액화시킨 후 모아두는 방식으로 탈수 반응을 수행하였다. 여기서, 상기 반응기를 150 rpm으로
20 교반하면서 205 °C까지 1 시간 동안 가열하여 탈수 반응을 수행하였다. 그 후에, 탈수 밸브를 잠그고 히터를 꺼서, 온도를 180 °C 미만으로 낮추고 탈수 반응을 종료하였다. 탈수 반응 후에 얻어진 잔존 혼합물을 황 공급원으로서 수득하였다. 탈수 직후 NMP/S의 몰비는 2.91로 계산되었다. 이 때, 상기 탈수 반응을 수행하며 외부로 제거되는 탈수액 중의 측정
25 NMP 농도(v/v%)는, 가스 크로마토그래피로 측정시 32.1%이었다.

(2) 중합 반응

상기 탈수 반응을 통해 얻어진 황 공급원을 포함한 반응기의 온도를 다시 180 °C까지 상승시킨 후, 1.65 당량의 NMP에 녹여놓은 1.04
30 당량의 파라-디클로로벤젠(p-DCB)을 정량 펌프를 사용하여 상기 반응기

내로 투입하였다. 또한, 제2 단계의 중합 반응에서 H_2O/NMP 의 몰비는 0.71로 계산되었다. 그리고, 투입이 끝나게 되면 얻어진 혼합 용액을 230 °C까지 가열하여 2 시간 반응시키고, 다시 250 °C까지 20분간 가열하여 승온한 후 2 시간 더 반응시켰다. 반응 종료 후, 상기 반응기 내 존재하는 황 1
 5 당량에 대하여 3 당량비의 탈이온수(DI water)를 반응기 내로 첨가하고, 충분히 온도를 낮춘 뒤 결과물을 회수하였다. 상온에서 냉각 후 압력이 상압과 같아지게 되면 반응기를 열어 반응 결과물로 PPS 슬러리를 얻었다. 상기 슬러리를 탈이온수와 NMP의 혼합액(혼합부피비=1:1), 및 탈이온수를 이용하여 순차로 세척한 후 여과하고, 이어서 90 °C에서 0.4% 아세트산
 10 수용액으로 세척한 후 여과하고, 또 아세톤으로 50 °C에서 세척한 후 여과하고, 다시 90 °C에서 탈이온수로 3회로 pH가 7이 될 때까지 세척한 후 여과하는 공정을 수행하였다. 세척한 폴리페닐렌 설파이드는 진공 오븐에서 150 °C, 5 시간 동안 건조한 후에 회수하였다. 이 때 회수한 폴리페닐렌 설파이드의 수율은 94.02%였다.

15

실시예 2

상기 실시예 1의 (2) 중합 반응에서 파라-디클로로벤젠(p-DCB)과 함께 추가로 투입하는 NMP의 함량을 1.95 당량으로 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 단계의 탈수 반응과 제2 단계의 중합
 20 반응을 수행하여 폴리페닐렌 설파이드를 제조하여 회수하였다.

이 때, 제1 단계의 탈수 반응을 수행하며 외부로 제거되는 탈수액 중의 측정된 NMP 농도(v/v%)는, 가스 크로마토그래피로 측정시 31.2%이었다. 또한, 제2 단계의 중합 반응에서 H_2O/NMP 의 몰비는 0.59로 계산되었다.
 25 최종적으로, 제2 단계의 중합 반응을 마친 후, 회수한 폴리페닐렌 설파이드의 수율은 90.04%였다.

실시예 3

상기 실시예 1의 (1) 탈수 반응에서 아세트산 나트륨(CH_3COONa)
 30 분말의 함량을 0.3 당량으로 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한

방법으로 제1 단계의 탈수 반응과 제2 단계의 중합 반응을 수행하여 폴리페닐렌 설파이드를 제조하여 회수하였다.

이 때, 제1 단계의 탈수 반응을 수행하며 외부로 제거되는 탈수액
 5 중의 측정된 NMP 농도(v/v%)는, 가스 크로마토그래피로 측정시 30.2%이었다.
 이와 함께, 혼합물 내에서의 H₂O/NMP의 몰비는 0.60로 계산되었다.
 최종적으로, 제2 단계의 중합 반응을 마친 후, 회수한 폴리페닐렌
 설파이드의 수율은 89.51%였다.

10 실시예 4

상기 실시예 1의 (1) 탈수 반응에서 아세트산 나트륨(CH₃COONa)
 분말의 함량을 0.3 당량으로 달리하고, (2) 중합 반응에서 파라-
 디클로로벤젠(p-DCB)과 함께 추가로 투입하는 NMP의 함량을 1.95 당량으로
 달린 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 단계의 탈수
 15 반응과 제2 단계의 중합 반응을 수행하여 폴리페닐렌 설파이드를 제조하여
 회수하였다.

이 때, 제1 단계의 탈수 반응을 수행하며 외부로 제거되는 탈수액
 중의 측정된 NMP 농도(v/v%)는, 가스 크로마토그래피로 측정시 31.5%이었다.
 20 또한, 제2 단계의 중합 반응에서 H₂O/NMP의 몰비는 0.62로 계산되었다.
 최종적으로, 제2 단계의 중합 반응을 마친 후, 회수한 폴리페닐렌
 설파이드의 수율은 90.25%였다.

비교예 1

25 상기 실시예 1의 (2) 중합 반응에서 파라-디클로로벤젠(p-DCB)과
 함께 추가로 투입하는 NMP의 함량을 1.45 당량으로 달린 것을 제외하고는,
 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 단계의 탈수 반응과 제2 단계의 중합
 반응을 수행하여 폴리페닐렌 설파이드를 제조하여 회수하였다.

30 이 때, 제1 단계의 탈수 반응을 수행하며 외부로 제거되는 탈수액

중의 측정된 NMP 농도 (v/v%)는, 가스 크로마토그래피로 측정시 31.4%이었다. 이와 함께, 제2 단계의 중합 반응에서 NMP/S의 몰비는 2.91로 계산되었으며, H₂O/NMP의 몰비는 0.87로 계산되었다. 최종적으로, 제2 단계의 중합 반응을 마친 후, 회수한 폴리페닐렌 설파이드의 수율은 5 92.24%였다.

비교예 2

상기 실시예 1의 (1) 탈수 반응에서 아세트산 나트륨(CH₃COONa) 분말의 함량을 0.2 당량으로 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 10 방법으로 제1 단계의 탈수 반응과 제2 단계의 중합 반응을 수행하여 폴리페닐렌 설파이드를 제조하여 회수하였다.

이 때, 제1 단계의 탈수 반응을 수행하며 외부로 제거되는 탈수액 중의 측정된 NMP 농도 (v/v%)는, 가스 크로마토그래피로 측정시 15 23.7%이었다. 이와 함께, 제2 단계의 중합 반응에서 NMP/S의 몰비는 2.91로 계산되었으며, H₂O/NMP의 몰비는 0.4로 계산되었다. 최종적으로, 제2 단계의 중합 반응을 마친 후, 회수한 폴리페닐렌 설파이드의 수율은 82.2%였다.

비교예 3

20 상기 비교예 2의 (2) 중합 반응에서 파라-디클로로벤젠(p-DCB)과 함께 추가로 투입하는 NMP의 함량을 1.45 당량으로 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 단계의 탈수 반응과 제2 단계의 중합 반응을 수행하여 폴리페닐렌 설파이드를 제조하여 회수하였다.

25 이 때, 제1 단계의 탈수 반응을 수행하며 외부로 제거되는 탈수액 중의 측정된 NMP 농도 (v/v%)는, 가스 크로마토그래피로 측정시 34.31%이었다. 이와 함께, 제2 단계의 중합 반응에서 NMP/S의 몰비는 2.91로 계산되었으며, H₂O/NMP의 몰비는 0.87로 계산되었다. 최종적으로, 제2 단계의 중합 반응을 마친 후, 회수한 폴리페닐렌 설파이드의 수율은 30 78.8%였다.

시험예 1

실시에 및 비교예에서 제조한 폴리페닐렌 설파이드에 대해 하기와 같은 방법으로 물성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

5

1) 수율: 건조된 폴리페닐렌 설파이드(PPS)의 무게를 전자 저울로 측정한 후에, 반복 단위(repeat unit) 값 (108.16g/mol)기준으로 몰 수를 계산하였다. 이는 더 적게 투입된 황화 나트륨 몰 수 또는 파라-디클로로벤젠의 몰 수를 기준으로 하여 실제로 회수한 폴리머의 수율($\text{mol/mol}\%$)을 산출했다.

10

특히, 좀더 정확한 수율 측정을 위하여, 중합 후 얻은 폴리페닐렌 설파이드(PPS) 슬러리의 세척을 위해서 상온의 물에 희석한 후 단순히 체에 거르는 과정을 실시하여 슬러리 내에 유기용매에 잘 녹거나 고온의 물에서 용해가 되는 물질들을 완전히 제거하지 않은 채 수율을 측정하는 종래

15

방식을 적용하지 않고, 고온의 세척수와 고온의 유기용매에 최소한 3 차례 이상 강하게 세척한 후 하루 동안 고온의 진공오븐에서 건조한 후 수율을 측정하였다.

20

2) 용융질량흐름률(MFR): ASTM D1238-10의 방법에 따라 실시에 및 비교예를 통해 제조한 폴리페닐렌 설파이드 수지의 용융질량흐름률(MFR, Melt Flow Rate)를 측정하였다.

이 때, Gottfert MI-4 장치를 사용하여, 온도 $315\text{ }^{\circ}\text{C}$ 및 5 kg 의 하중 조건하에서 각 폴리페닐렌 설파이드 수지를 놓고 용융된 물질을 압출물의 시간별 구획부분(timed segments)에 대해 중량을 측정하고 g/10min 단위로 압출 속도를 계산하여 산출하였다.

25

다만, 비교예 1 및 3의 폴리페닐렌 설파이드 수지는 5 kg 의 하중 조건에서 용융질량흐름률이 측정되지 않아, 즉 분자량이 매우 낮아 하중을

30

줄여 2.16 kg의 하중 조건에서 측정한 값을 참고로 나타내었다.

[표 1]

	탈수공정			중합공정		PPS 물성	
	NaOAc 투입량 (eq)	NMP 투입량 (eq)	탈수액 내 NMP 농도 (v/v%)	NMP 투입량 (eq)	중합공정 H ₂ O/NMP 몰비	수율 (%)	MFR (g/10min)
실시예 1	0.44	1.65	32.1	1.65	0.71	94.02	300.4
실시예 2	0.44	1.65	31.2	1.95	0.59	90.04	311.2
실시예 3	0.3	1.65	30.2	1.65	0.60	89.51	486.7
실시예 4	0.3	1.65	31.5	1.95	0.62	90.25	400.5
비교예 1	0.44	1.65	31.4	1.45	0.87	92.24	- (2.16kg 하중, 347.9)
비교예 2	0.2	1.65	23.7	1.35	0.40	82.19	1225.9
비교예 3	0.2	1.65	34.3	1.45	0.87	78.8	- (2.16kg 하중, 382.53)

5 먼저, 상기 표 1 에서 탈수 공정 중 아세트산나트륨(NaOAc)의 투입량과 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)의 투입량, 및 중합 공정에서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)의 투입량은 모두 황 공급원 1 당량을 기준으로 한 몰당량(eq)으로 나타낸 것이다.

10 상기 표 1 에 나타낸 바와 같이, 중합 단계에서 아미드계 화합물의 함량과 몰비를 최적화하여 투입함으로써, 최종 폴리아릴렌 설파이드가 높은 분자량을 가지면서, 이와 동시에 높은 수율로 제조할 수 있다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

알칼리 금속의 수황화물 및 알칼리 금속의 수산화물을, 물 및
아미드계 화합물의 혼합 용매 중에서 알칼리 금속의 유기산염의 존재 하에
5 탈수 반응(dehydration)을 수행하여, 알칼리 금속의 황화물, 및 물과
아미드계 화합물의 혼합 용매를 포함하는 황 공급원을 제조하는 제1 단계;
및

상기 황 공급원을 포함하는 반응기에 디할로젠화 방향족 화합물 및
아미드계 화합물을 첨가하고, 중합 반응시켜 폴리아릴렌 설파이드를
10 제조하는 제2 단계;

를 포함하고,

상기 제2 단계에서 아미드계 화합물은 상기 알칼리 금속의
수황화물 1 당량을 기준하여 1.0 당량 내지 2.0 당량으로 첨가하며, 상기
제2 단계의 중합 반응계 내에 존재하는 아미드계 화합물에 대한 물의
15 몰비는 0.5 내지 0.85인,

폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

20 상기 제1 단계에서의 아미드계 화합물은 상기 알칼리 금속의
수황화물 1 당량을 기준으로 1.0 내지 2.0의 당량으로 사용하는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

【청구항 3】

25 제1항에 있어서,

상기 제1 단계에서의 물은 아미드계 화합물 1 당량에 대하여 1
내지 8의 당량비로 사용되는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,
상기 알칼리 금속의 유기산염은 알칼리 금속의 수황화물 1 당량에
대하여 0.01 내지 1.0의 당량비로 사용되는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

5

【청구항 5】

제1항에 있어서,
상기 알칼리 금속의 유기산염은 아세트산 리튬, 아세트산 나트륨,
또는 이들의 혼합물을 포함하는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

10

【청구항 6】

제1항에 있어서,
상기 제1 단계에서 탈수 반응은 130 °C 내지 220 °C의 온도
범위에서 수행하는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

15

【청구항 7】

제1항에 있어서,
상기 제1 단계에서 제조된 황 공급원은, 총 부피를 기준으로
아미드계 화합물을 25%(v/v) 내지 35%(v/v)로 포함하는 것인,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

20

【청구항 8】

제1항에 있어서,
상기 디할로젠화 방향족 화합물은 o-디할로벤젠, m-디할로벤젠, p-
디할로벤젠, 디할로톨루엔, 디할로나프탈렌, 디할로비페닐, 디할로벤조산,
디할로디페닐에테르, 디할로디페닐설폰, 디할로디페닐설폭사이드 및
디할로디페닐 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘
이상을 포함하는,

30

폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

【청구항 9】

- 제1항에 있어서,
5 상기 디할로겐화 방향족 화합물은 상기 알칼리 금속의 수황화물 1
당량을 기준으로 0.8 내지 1.2의 당량으로 사용되는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

【청구항 10】

- 10 제1항에 있어서,
상기 제2 단계에서 중합 반응은 200 °C 내지 300 °C의 온도
범위에서 수행하는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

15 【청구항 11】

- 제1항에 있어서,
상기 폴리아릴렌 설파이드는 80% 이상의 수율로 생성되며, ASTM D
1238-10 의 방법에 따라 5 kg 하중 조건 하에서 측정된
용융질량흐름률(MFR)이 200 g/10min 내지 1000 g/10min인,
20 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

【청구항 12】

- 제1항에 있어서,
상기 제2 단계를 진행하기 전에, 상기 황 공급원을 포함하는
25 반응기의 온도를 150 °C 내지 200 °C로 하강시키는 단계를 더 포함하는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

【청구항 13】

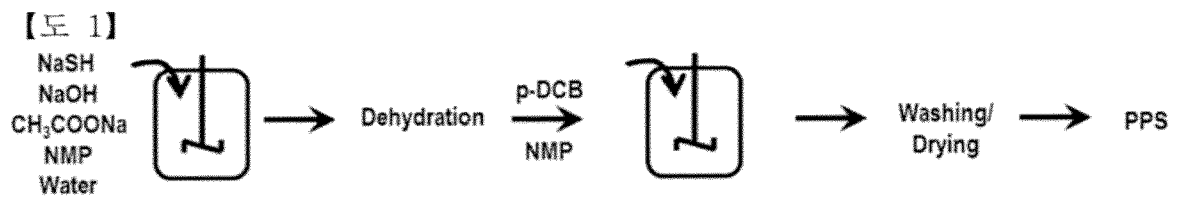
- 제1항에 있어서,
30 상기 제2 단계에서의 중합 반응 후, 반응 혼합물에 황 1 당량에

대하여 물을 3 내지 5의 당량비로 첨가하고 생각하는 단계를 더 포함하는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

【청구항 14】

- 5 제13항에 있어서,
상기 생각하는 단계 후에, 물 및 아미드계 화합물을 사용하여 반응
혼합물을 세척한 후 건조하는 단계를 더 포함하는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

【도면】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/008212

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 75/0204(2016.01)i, C08G 75/0254(2016.01)i, C08G 75/0236(2016.01)i, C08G 75/0281(2016.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 75/0204; C08G 75/02; C08G 75/0209; C08G 75/0254; C08G 75/04; C08G 75/14; C08G 75/0236; C08G 75/0281

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

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: alkali metal, hydrosulfide, hydroxide, water, amide, solvent, organic acid salt, dehydration, sulfur source, dihalogenated aromatic compound, polymerization, polyarylene sulfide, equivalent weight, molar ratio

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-106179 A (TORAY IND. INC.) 13 May 2010 See paragraphs [0073], [0074], [0081]-[0102].	1-14
Y	KR 10-2016-0127831 A (KUREHA CORPORATION) 04 November 2016 See paragraphs [0069], [0070], [0077], [0121]; examples 1-3; claims 1, 13; and table 1.	1-14
A	KR 10-2018-0004229 A (KUREHA CORPORATION) 10 January 2018 See the entire document.	1-14
A	EP 0302218 A1 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 08 February 1989 See the entire document.	1-14
A	US 2006-0074219 A1 (KAWAMA, H. et al.) 06 April 2006 See the entire document.	1-14



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

04 NOVEMBER 2019 (04.11.2019)

Date of mailing of the international search report

05 NOVEMBER 2019 (05.11.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/008212

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2010-106179 A	13/05/2010	JP 2011-106179 A5 JP 5125993 B2	01/12/2011 23/01/2013
KR 10-2016-0127831 A	04/11/2016	CN 106164133 A CN 106164133 B JP 6077175 B2 KR 10-1758039 B1 US 2017-0137573 A1 US 9896548 B2 WO 2015-152032 A1	23/11/2016 26/09/2017 08/02/2017 13/07/2017 18/05/2017 20/02/2018 08/10/2015
KR 10-2018-0004229 A	10/01/2018	CN 107636045 A JP 6517337 B2 KR 10-1969258 B1 US 2018-0171078 A1 WO 2016-199894 A1	26/01/2018 22/05/2019 15/04/2019 21/06/2018 15/12/2016
EP 0302218 A1	08/02/1989	DE 3880040 T2 EP 0302218 B1 JP 01-009229 A JP 06-018877 B2	21/10/1993 07/04/1993 12/01/1989 16/03/1994
US 2006-0074219 A1	06/04/2006	AT 440889 T CN 100355811 C CN 1742037 A EP 1586601 A1 EP 1586601 A4 EP 1586601 B1 JP 2004-244619 A JP 4700277 B2 KR 10-1052409 B1 KR 10-2005-0092769 A US 2009-0156780 A1 US 7504476 B2 US 7767783 B2 WO 2004-065457 A1	15/09/2009 19/12/2007 01/03/2006 19/10/2005 02/05/2007 26/08/2009 02/09/2004 15/06/2011 28/07/2011 22/09/2005 18/06/2009 17/03/2009 03/08/2010 05/08/2004

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 75/0204(2016.01)i, C08G 75/0254(2016.01)i, C08G 75/0236(2016.01)i, C08G 75/0281(2016.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 75/0204; C08G 75/02; C08G 75/0209; C08G 75/0254; C08G 75/04; C08G 75/14; C08G 75/0236; C08G 75/0281

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 알칼리 금속(alkali metal), 수황화물(hydrosulfide), 수산화물(hydroxide), 물(water), 아미드(amide), 용매(solvent), 유기산염(organic acid salt), 탈수 반응(dehydration), 황 공급원(sulfur), 디할로겐화 방향족 화합물 (dihalogenated aromatic compound), 중합반응(polymerization), 폴리아릴렌 설파이드(polyarylene sulfide), 당량(equivalent weight), 몰비(molar ratio)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2010-106179 A (TORAY IND. INC.) 2010.05.13 단락 [0073], [0074], [0081]-[0102] 참조.	1-14
Y	KR 10-2016-0127831 A (가부시끼가이샤 구레하) 2016.11.04 단락 [0069], [0070], [0077], [0121]; 실시예 1-3; 청구항 1, 13; 및 표 1 참조.	1-14
A	KR 10-2018-0004229 A (가부시끼가이샤 구레하) 2018.01.10 전체 문헌 참조.	1-14
A	EP 0302218 A1 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 1989.02.08 전체 문헌 참조.	1-14
A	US 2006-0074219 A1 (KAWAMA, H. 등) 2006.04.06 전체 문헌 참조.	1-14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 11월 04일 (04.11.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 11월 05일 (05.11.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

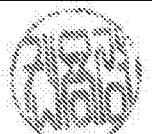
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2010-106179 A	2010/05/13	JP 2011-106179 A5 JP 5125993 B2	2011/12/01 2013/01/23
KR 10-2016-0127831 A	2016/11/04	CN 106164133 A CN 106164133 B JP 6077175 B2 KR 10-1758039 B1 US 2017-0137573 A1 US 9896548 B2 WO 2015-152032 A1	2016/11/23 2017/09/26 2017/02/08 2017/07/13 2017/05/18 2018/02/20 2015/10/08
KR 10-2018-0004229 A	2018/01/10	CN 107636045 A JP 6517337 B2 KR 10-1969258 B1 US 2018-0171078 A1 WO 2016-199894 A1	2018/01/26 2019/05/22 2019/04/15 2018/06/21 2016/12/15
EP 0302218 A1	1989/02/08	DE 3880040 T2 EP 0302218 B1 JP 01-009229 A JP 06-018877 B2	1993/10/21 1993/04/07 1989/01/12 1994/03/16
US 2006-0074219 A1	2006/04/06	AT 440889 T CN 100355811 C CN 1742037 A EP 1586601 A1 EP 1586601 A4 EP 1586601 B1 JP 2004-244619 A JP 4700277 B2 KR 10-1052409 B1 KR 10-2005-0092769 A US 2009-0156780 A1 US 7504476 B2 US 7767783 B2 WO 2004-065457 A1	2009/09/15 2007/12/19 2006/03/01 2005/10/19 2007/05/02 2009/08/26 2004/09/02 2011/06/15 2011/07/28 2005/09/22 2009/06/18 2009/03/17 2010/08/03 2004/08/05