

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-536376

(P2016-536376A)

(43) 公表日 平成28年11月24日(2016.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 75/0254 (2016.01)</b>	CO8G 75/0254	4J030
<b>CO8G 75/0209 (2016.01)</b>	CO8G 75/0209	
<b>CO8G 75/025 (2016.01)</b>	CO8G 75/025	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2016-517340 (P2016-517340)	(71) 出願人	500100822 ティコナ・エルエルシー アメリカ合衆国ケンタッキー州41042 、フローレンス、ディクシー・ハイウェイ 8040
(86) (22) 出願日	平成26年9月9日 (2014.9.9)	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(85) 翻訳文提出日	平成28年5月25日 (2016.5.25)	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/054745	(74) 代理人	100101373 弁理士 竹内 茂雄
(87) 国際公開番号	W02015/047720	(74) 代理人	100118902 弁理士 山本 修
(87) 国際公開日	平成27年4月2日 (2015.4.2)	(74) 代理人	100098590 弁理士 中田 隆
(31) 優先権主張番号	61/882, 301		
(32) 優先日	平成25年9月25日 (2013.9.25)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低ハロゲン含量のポリアリーレンスルフィドを形成する方法

(57) 【要約】

ポリアリーレンスルフィドを形成するための多段階プロセス及びシステムを記載する。形成プロセスの第1の重合段階には、スルフィドモノマーをジハロ芳香族モノマーと反応させてプレポリマーを形成することを含ませることができる。第2の重合段階には、プレポリマーを、イオウ含有モノマー及びジハロ芳香族モノマーと共に更に重合して、低ハロゲン含量のポリアリーレンスルフィドを形成することを含ませることができる。第2の重合段階において用いるイオウの量は、多段階プロセスにおいて用いるイオウの全量の低い割合である。

【選択図】 図1

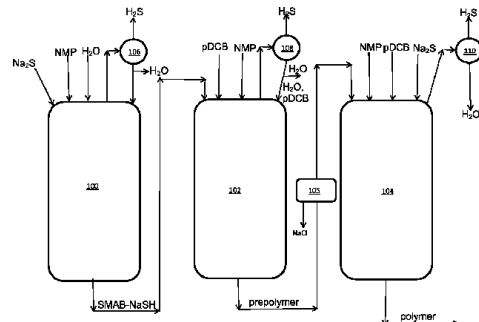


FIG. 1

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ポリアリーレンスルフィドを形成するための多段階方法であって、

アルカリ金属有機アミンカルボン酸塩及びアルカリ金属ヒドロゲンスルフィドを含む複合体を、第 1 のジハロ芳香族モノマーと反応させてポリアリーレンスルフィドプレポリマーを形成し；

その後、第 2 の重合反応を行って、その間に該ポリアリーレンスルフィドプレポリマーを、有機アミド溶媒中において第 2 のジハロ芳香族モノマー及びイオウ含有モノマーと反応させて該ポリアリーレンスルフィドを形成する；

ことを含み、該多段階方法に充填するイオウの全量の約 0.1 重量% ~ 約 10 重量% を第 2 の重合反応に充填する方法。

10

**【請求項 2】**

請求項 1 に記載の方法であって、該プレポリマーを形成する反応を第 1 の反応器内で行い、該ポリアリーレンスルフィドを形成する反応を第 2 の反応器内で行う方法。

**【請求項 3】**

請求項 1 に記載の方法であって、第 2 の有機アミド溶媒、アルカリ金属スルフィド（例えばナトリウムスルフィド）、及び水を反応させて、該アルカリ金属有機アミンカルボン酸塩及び該アルカリ金属ヒドロゲンスルフィドを含む複合体を形成することを更に含み、例えば該複合体の形成を第 3 の反応器内で行い、該アルカリ金属スルフィドが場合によりアルカリ金属ヒドロゲンスルフィドとアルカリ金属水酸化物の反応によって生成され、該有機アミド溶媒及び該第 2 の有機アミド溶媒は場合により同一である方法。

20

**【請求項 4】**

請求項 1 に記載の方法であって、該有機アミド溶媒が N - メチル - 2 - ピロリドンであり、及び / 又は該イオウ含有モノマーがナトリウムスルフィド又はナトリウムヒドロゲンスルフィドである方法。

**【請求項 5】**

請求項 1 に記載の方法であって、該複合体が SMA B - NaSH である方法。

**【請求項 6】**

請求項 1 に記載の方法であって、該第 1 のジハロ芳香族モノマー及び / 又は該第 2 のジハロ芳香族モノマーが複数の異なるジハロ芳香族モノマーの混合物を含み、及び / 又は該第 1 のジハロ芳香族モノマー及び該第 2 のジハロ芳香族モノマーの一方又は両方がジクロロベンゼンを含む方法。

30

**【請求項 7】**

請求項 1 に記載の方法であって、該プレポリマーが約 500 g / モル ~ 約 30,000 g / モルの重量平均分子量を有する方法。

**【請求項 8】**

請求項 1 に記載の方法であって、該プレポリマーが約 5000 ppm より多いハロゲン含量を有し、及び / 又は該ポリアリーレンスルフィドが、約 1000 ppm 以下のハロゲン含量及び / 又は約 500 ポイズ未満の熔融粘度を有する方法。

**【請求項 9】**

請求項 1 に記載の方法であって、該ポリアリーレンスルフィドプレポリマーを形成する反応によって塩も形成され、該方法が、該塩を該プレポリマーから分離することを更に含む方法。

40

**【請求項 10】**

請求項 1 に記載の方法であって、該第 2 のジハロ芳香族モノマーが該第 1 のジハロ芳香族モノマーと同一であるか又は異なる方法。

**【請求項 11】**

請求項 1 に記載の方法であって、第 1 の量の該複合体を該第 1 のジハロ芳香族モノマーと反応させ、第 2 の量の該複合体を該プレポリマー及び該第 2 のジハロ芳香族モノマーと反応させ、該イオウ含有モノマーが該第 2 の量の該複合体を構成する方法。

50

**【請求項 1 2】**

請求項 1 に記載の方法であって、該ポリアリーレンスルフィドを精製し、及び / 又は該ポリアリーレンスルフィドを 1 種類以上の添加剤と混合することを更に含む方法。

**【請求項 1 3】**

約 1 0 0 0 p p m 以下のハロゲン含量及び約 5 0 0 ポイズ以下の熔融粘度を有するポリアリーレンスルフィド。

**【請求項 1 4】**

請求項 1 3 に記載のポリアリーレンスルフィドであって、該ハロゲン含量が約 7 0 0 p p m 以下であり、及び / 又は該熔融粘度が約 4 5 0 ポイズ以下であるポリアリーレンスルフィド。

10

**【請求項 1 5】**

請求項 1 3 に記載のポリアリーレンスルフィドを含む射出成形製品。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0 0 0 1】**

[0001]本出願は、2013年9月25日の出願日を有する米国仮特許出願 6 1 / 8 8 2 , 3 0 1 ( その全部を参照として本明細書中に包含する ) の出願日の利益を主張する。

**【背景技術】****【0 0 0 2】**

[0002]ポリアリーレンスルフィドは、高い熱的、化学的、及び機械的応力に耐えることができ、広範囲の用途において有益に用いられる高性能ポリマーである。ポリアリーレンスルフィドは、一般に、ジハロ芳香族モノマーを、有機アミド溶媒中でアルカリ金属スルフィド又はアルカリ金属ヒドロゲンスルフィドと共に重合して、末端にハロゲンを含むポリマーを形成することによって形成される。

20

**【0 0 0 3】**

[0003]ここ数年にわたって、低ハロゲン含量のポリマーの要望が増加している。例えば、低い有機結合塩素含量を有するイオウ含有ポリマーは、電気及びコンピューター用途において有用である。更に、ハロゲンの環境影響のために、多くの産業はより低いハロゲン含量を有する原材料を研究することに駆り立てられている。低ハロゲン含量のイオウ含有ポリマーを製造する試みが行われている。例えば、より少ない末端基、及びしたがってより低いハロゲン含量を有するより高分子量のポリマーが、低ハロゲン用途において用いられている。残念なことに、高分子量のポリマーは高い熔融粘度を有しており、これは加工性の問題の原因となる。他の試みは、よりコスト高の原材料を用いて、形成の後に還元 / 求核試薬を用いることによってハロゲンを化学的に除去することを含んでおり、これによって形成プロセスに処理工程及びコストが付加される。

30

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0 0 0 4】**

[0004]低ハロゲン含量のイオウ含有ポリマーを形成する方法が、当該技術において必要とされている。例えば、低い熔融粘度及び良好な加工性を有する低ハロゲン含量のイオウ含有ポリマーを形成する方法は非常に有益であろう。

40

**【課題を解決するための手段】****【0 0 0 5】**

[0005]ポリアリーレンスルフィドを形成するための多段階方法を開示する。例えば、本方法には、アルカリ金属有機アミンカルボン酸塩及びアルカリ金属ヒドロゲンスルフィドを含む複合体を、ジハロ芳香族モノマーと反応させてポリアリーレンスルフィドプレポリマーを形成することを含ませることができる。本方法はまた、プレポリマーを有機アミド溶媒中で第 2 のジハロ芳香族モノマー及びイオウ含有モノマーと反応させることによって、ポリアリーレンスルフィドプレポリマーの分子量を増加させてポリアリーレンスルフィドを形成することも含む。この第 2 の重合は、形成プロセスに加えるイオウの全量の低い

50

割合を用いて行うことができる。例えば、多段階プロセスに充填するイオウの全量の約 0.1 重量% ~ 約 10 重量% を、第 2 の重合反応に充填することができる。この方法によれば、第 2 の反応によってポリアリーレンスルフィドの分子量を増加させることができ、生成物ポリマーは低いハロゲン含量を有することができる。

【0006】

[0006]また、この方法にしたがって形成することができる低分子量のポリアリーレンスルフィドも開示する。例えば、ISO 試験 No. 1143 にしたがって、 $1200 \text{ 秒}^{-1}$  の剪断速度及び  $310$  の温度において測定して約  $500$  ポイズ以下の溶融粘度を有し、約  $1000 \text{ ppm}$  以下のハロゲン含量を有するポリアリーレンスルフィドを開示する。

【0007】

[0007]本発明は、以下の図面を参照してより良好に理解することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】[0008]図 1 は、本明細書に記載するポリアリーレンスルフィド形成プロセスの一態様に関するフロー図である。

【図 2】[0009]図 2 は、本明細書に記載するポリアリーレンスルフィド形成プロセスの他の態様に関するフロー図である。

【図 3】[0010]図 3 は、本明細書に記載するポリアリーレンスルフィドの熱可塑性組成物と関連して用いることができる射出成形装置の概要図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

[0011]本議論は代表的な態様のみ説明であり、本発明のより広い形態を限定することは意図していないことが当業者に理解される。

【0010】

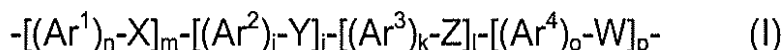
[0012]本発明は、概して、低ハロゲン含量のイオウ含有ポリマーを形成する方法、及びかかる方法によって形成することができるポリマーに関する。より具体的には、低ハロゲン含量のポリアリーレンスルフィドを形成するための多段階プロセス及びシステムを開示する。本多段階プロセスは、アルカリ金属有機アミン及びアルカリ金属ヒドロゲンスルフィドを含む複合体をジハロ芳香族モノマーと反応させることによって低分子量のプレポリマーを形成する第 1 の重合を含む。第 2 の重合中において、プレポリマーを第 2 のジハロ芳香族モノマー及びイオウ含有モノマーと更に反応させる。第 2 の重合において供給するイオウの量は、多段階プロセスにおいて供給するイオウの全量の低い割合であり、例えば、イオウの全量の約 0.1 ~ 約 10 重量% を第 2 の重合のイオウ含有モノマーで供給する。この段階においてスルフィド反応物質の低い割合を加えることによって、第 2 の重合反応によって、ポリマーの塩素含量をプレポリマーの塩素含量と比べて減少させながら、ポリマーの分子量を増加させることができる。而して、形成されるポリマーは、所望の分子量を低いハロゲン含量と共に有することができる。一態様においては、最終ポリマーの分子量を第 2 の反応中に増加させることができるが、これはなお、例えば射出成形プロセスのために好適なように比較的低くすることができ、この低分子量で低粘度のポリマーはまた低いハロゲン含量も有することができる。

【0011】

[0013]一般に、本方法にしたがって形成することができるポリアリーレンスルフィドは、式 (I) :

【0012】

【化 1】



【0013】

(式中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、及び  $Ar^4$  は、同一か又は異なり、6 ~ 18 個の炭素原子のアリーレン単位であり；W、X、Y、及び Z は、同一か又は異なり、 $-SO_2-$ 、

10

20

30

40

50

- S -、- S O -、- C O -、- O -、- C O O -、又は1～6個の炭素原子のアルキレン若しくはアルキリデン基から選択される二価の連結基であり、連結基の少なくとも1つは - S - であり；そして、n、m、i、j、k、l、o、及びpは、独立して、0、又は1、2、3、若しくは4であり、但しこれらの合計は2以上である）

の繰り返し単位を含むポリアリーレンチオエーテルであってよい。アリーレン単位の Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、及びAr<sup>4</sup>は、選択的に置換又は非置換であってよい。有利なアリーレン系は、フェニレン、ピフェニレン、ナフチレン、アントラセン、及びフェナントレンである。ポリアリーレンスルフィドは、通常は約30モル%より多く、約50モル%より多く、又は約70モル%より多いアリーレンスルフィド(-AR-S-)単位を含んでいてよい。一態様においては、ポリアリーレンスルフィドは、少なくとも約85モル%の、2つの芳香環に直接結合しているスルフィド連結基を含む。一態様においては、本方法によって形成されるポリアリーレンスルフィドは、本発明においてその成分としてフェニレンスルフィド構造： $-(C_6H_4-S)_n-$ （式中、nは1以上の整数である）を含むものとして定義されるポリフェニレンスルフィドであってよい。

#### 【0014】

[0014]本ポリアリーレンスルフィドは低いハロゲン含量を有することができる。例えば、本ポリアリーレンスルフィドは、幾つかの態様においては約1000ppm以下、幾つかの態様においては約950ppm以下、幾つかの態様においては約850ppm以下、及び幾つかの態様においては約700ppm以下のハロゲン（例えば塩素）含量を有することができる。一態様においては、本ポリアリーレンスルフィドは、約400ppm～約1000ppmのハロゲン含量を有することができる。ポリマーのハロゲン含量は、公知の方法にしたがって、例えば燃焼を用いる元素分析、続いてクロマトグラフィー（例えばイオンクロマトグラフィー）によって求めることができる。

#### 【0015】

[0015]低いハロゲン含量に加えて、本ポリマーは、低い溶融粘度及び良好な加工特性を有することができる。例えば、本ポリマーは、それを、金型を適切に充填するために比較的低い溶融粘度のポリマーが必要な射出成形プロセスにしたがって加工するのに好適にする溶融粘度を有することができる。例として、低ハロゲン含量のポリマーは、約500ポイズ以下、約450ポイズ以下、約400ポイズ以下、又は約350ポイズ以下の溶融粘度を有することができる。例えば、本ポリマーは約50ポイズ～約500ポイズの溶融粘度を有することができる。溶融粘度は、ISO試験No. 1143にしたがって、1200秒<sup>-1</sup>の剪断速度及び310の温度において求めることができる。

#### 【0016】

[0016]ポリマーに関する形成プロセスは、少なくとも2つの別々の重合段階を含む多段階プロセスであってよい。形成プロセスの第1の重合には、イオウ含有複合体をジハロ芳香族モノマーと反応させてプレポリマーを形成することを含ませることができる。イオウ含有複合体としては、有機アミド溶媒とアルカリ金属ヒドロゲンスルフィドの加水分解生成物が挙げられる。プロセスの第2の重合には、ここに詳細に記載するように、この第2の重合において全イオウの低い割合を用いて、更なるモノマーの存在下でプレポリマーを更に重合して最終生成物を形成することを含ませることができる。

#### 【0017】

[0017]場合によっては、本プロセスに、有機アミド溶媒とアルカリ金属スルフィドを反応させて複合体を形成する初期重合前段階を含ませることができる。一態様においては、異なる段階（重合前複合体形成段階、第1の重合、及び第2の重合）は異なる反応器内で行うことができる。複数の段階のそれぞれに関して別々の反応器を用いることによって、全サイクル時間を、単一の反応器システムにおけるように全段階の合計ではなく、最も遅い段階のものに等しくすることができるので、サイクル時間を減少させることができる。更に、別々の反応器を用いることによって、単一の反応器システムにおいて同じ寸法のバッチに関して必要であろうものよりも小さい反応器を用いることができるので、資本コストを減少させることができる。更に、それぞれの反応器は、その反応器内で行われる段階

の仕様を満足することしか必要ではないので、形成プロセスの全ての段階の中で最も厳しいパラメータを満足する単一の大きな反応器は必要ではなく、これにより資本コストを更に減少させることができる。

【0018】

[0018] 図1は、低ハロゲン含量のポリマーの形成において用いることができる多段階形成プロセスの一態様を示す。第1の反応器100は、その間に有機アミド溶媒とアルカリ金属スルフィドを反応させて、有機アミド溶媒の加水分解生成物（例えばアルカリ金属有機アミンカルボン酸塩）及びアルカリ金属ヒドロゲンスルフィドを含む複合体を形成することができるプロセスの第1段階のために用いることができる。

【0019】

[0019] ポリアリーレンスルフィドの形成において用いることができる代表的な有機アミド溶媒としては、限定なしに、N-メチル-2-ピロリドン；N-エチル-2-ピロリドン；N,N-ジメチルホルムアミド；N,N-ジメチルアセトアミド；N-メチルカプロラクタム；テトラメチル尿素；ジメチルイミダゾリジノン；ヘキサメチルリン酸トリアミド、及びこれらの混合物を挙げることができる。

【0020】

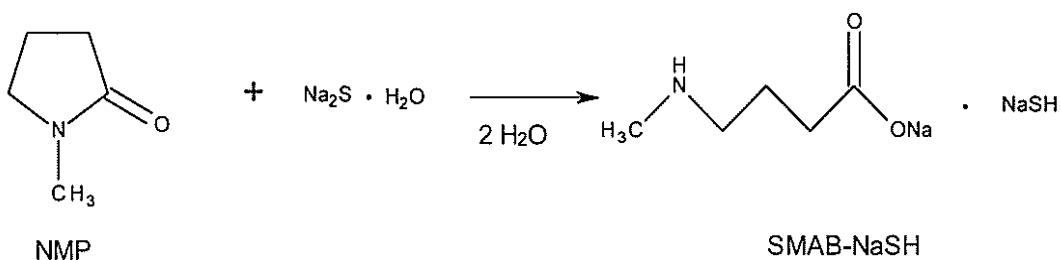
[0020] アルカリ金属スルフィドは、例えば、リチウムスルフィド、ナトリウムスルフィド、カリウムスルフィド、ルビジウムスルフィド、セシウムスルフィド、又はこれらの混合物であってよい。アルカリ金属スルフィドはまた、*in situ*で生成させることもできる。例えば、ナトリウムスルフィド水和物は、第1の反応器100内において、反応器100にナトリウムヒドロゲンスルフィド及び水酸化ナトリウムを加えた後に生成させることができる。アルカリ金属ヒドロゲンスルフィドとアルカリ金属水酸化物の組み合わせを反応器100に供給してアルカリ金属スルフィドを形成する場合には、アルカリ金属ヒドロゲンスルフィドに対するアルカリ金属水酸化物のモル比は約1.00～約1.03の間であってよい。更に、少量のアルカリ金属水酸化物を第1の反応器100中に含ませて、アルカリ金属スルフィドと共に非常に少量で存在する可能性があるアルカリ金属ポリスルフィド又はアルカリ金属チオスルフェートのような不純物を除去するか又は（例えばかかる不純物を無害の材料に変化させるために）反応させることができる。

【0021】

[0021] 図1に示す態様においては、第1の反応器100への供給流には、ナトリウムスルフィド( $\text{Na}_2\text{S}$ )（水和形態であってよい）、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、及び水を含ませることができる。水、ナトリウムスルフィド、及びNMPの間の反応によって、下記の反応スキームにしたがって、ナトリウムメチルアミノブチレート(SMAB)：NMPの加水分解生成物)、及びナトリウムヒドロゲンスルフィド( $\text{NaSH}$ )を含む複合体(SMAB- $\text{NaSH}$ )を形成することができる。

【0022】

【化2】



【0023】

[0022] 一態様によれば、第1段階反応器内において化学量論的に過剰のアルカリ金属スルフィドを用いることができるが、これは形成段階の必須要件ではない。例えば、供給流中におけるイオウに対する有機アミド溶媒のモル比は、約2～約4、又は約2.5～約3であってよい。供給流中におけるイオウに対する水のモル比は、約2～約4、又は約2.

5 ~ 約 3 であってよい。

【 0 0 2 4 】

[0023] 複合体の形成中においては、第 1 の反応器 1 0 0 内の圧力は大気圧又はその付近に保持することができる。低圧反応条件を維持するために、反応器から蒸気を取り出すことができる。蒸気の主成分としては、水及び硫化水素副生成物を挙げることができる。図 1 に示すように、蒸気の硫化水素は例えば凝縮器 1 0 6 において分離することができる。

【 0 0 2 5 】

[0024] 言及したように、反応器供給流に化学量論的に過剰のアルカリ金属スルフィドを含ませることができる。この態様においては、S M A B - N a S H 複合体を含む生成物溶液は高アルカリ性の溶液になる。高アルカリ性の S M A B - N a S H 溶液は第 1 の反応器 1 0 0 内において硫化水素に対する吸収剤として作用させることができ、反応器 1 0 0 からの蒸气流中への硫化水素の損失を低下させることができるので、これは一態様においては有益である可能性がある。

【 0 0 2 6 】

[0025] 凝縮器 1 0 6 において分離される水の一部は、反応条件を維持するために反応器 1 0 0 に戻すことができる。水の他の部分は、プロセスから取り出して、第 1 段階において形成される S M A B - N a S H 溶液を脱水することができる。例えば、第 1 の反応器 1 0 0 の生成物溶液中の N a S H に対する水のモル比（又はイオウに対する酸素の比）は、約 1 . 5 未満にすることができ、或いは約 0 . 1 ~ 約 1 の間にすることができ、これにより第 2 段階反応器 1 0 2 に供給される S M A B - N a S H 複合体溶液がほぼ無水になるようにすることができる。

【 0 0 2 7 】

[0026] 第 1 段階において用いる反応器はステンレススチールであってよいが、ニッケルベースの合金又はチタンのような他の材料を用いることによって改良された耐腐食性を得ることができる。混合物の温度が約 2 0 0 ~ 約 2 1 0 に達するまで、反応器内の成分を加熱にかけることができる。このプロセスの間に、溶媒及び若干の H<sub>2</sub>S と混合した水を留出物として回収することができる。この留出物をクロマトグラフィーによって分析して、反応器内の混合物の組成を求めることができる。複合体形成反応は発熱反応であり、必要に応じて好適な温度制御メカニズムを用いて所望の反応条件を維持することができる。反応はバッチ式又は連続的に行うことができる。

【 0 0 2 8 】

[0027] S M A B - N a S H 複合体は、プロセスの第 2 段階においてポリアリーレンスルフィドプレポリマーが形成されるように、ジハロ芳香族モノマー及び好適な溶媒と共に第 2 の反応器 1 0 2 に供給することができる。ジハロ芳香族モノマーは、限定なしに、ジハロベンゼン、ジハロトルエン、ジハロナフタレン、メトキシ - ジハロベンゼン、ジハロビフェニル、ジハロ安息香酸、ジハロジフェニルエーテル、ジハロジフェニルスルホン、ジハロジフェニルスルホキシド、又はジハロジフェニルケトンであってよい。ジハロ芳香族モノマーは、単独か又はその任意の組合せのいずれかで用いることができる。具体的な代表的ジハロ芳香族モノマーとしては、限定なしに、p - ジクロロベンゼン； m - ジクロロベンゼン； o - ジクロロベンゼン； 2 , 5 - ジクロロトルエン； 1 , 4 - ジブromoベンゼン； 1 , 4 - ジクロロナフタレン； 1 - メトキシ - 2 , 5 - ジクロロベンゼン； 4 , 4 ' - ジクロロビフェニル； 3 , 5 - ジクロロ安息香酸； 4 , 4 ' - ジクロロジフェニルエーテル； 4 , 4 ' - ジクロロジフェニルスルホン； 4 , 4 ' - ジクロロジフェニルスルホキシド；及び 4 , 4 ' - ジクロロジフェニルケトンを挙げることができる。

【 0 0 2 9 】

[0028] ジハロ芳香族モノマーのハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素であってよく、同じジハロ芳香族モノマー中の 2 つのハロゲン原子は、同一か又は互いと異なっていてよい。一態様においては、o - ジクロロベンゼン、m - ジクロロベンゼン、p - ジクロロベンゼン、又はこれらの 2 以上のモノマーの混合物を、ジハロ芳香族モノマーとして用いる。

10

20

30

40

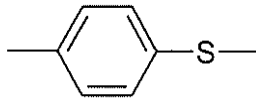
50

## 【 0 0 3 0 】

[0029] ポリアリレンスルフィドはホモポリマーであってよく、或いはコポリマーであってよい。複数のジハロ芳香族モノマーの好適な選択的組み合わせによって、2つ以上の異なる単位を含むポリアリレンスルフィドコポリマーを形成することができる。例えば、p - ジクロロベンゼンを m - ジクロロベンゼン又は 4 , 4 ' - ジクロロジフェニルスルホンと組み合わせて用いる場合には、式 ( I I ) :

## 【 0 0 3 1 】

## 【化 3】



(II)

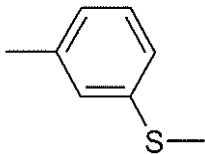
10

## 【 0 0 3 2 】

の構造を有するセグメント、及び式 ( I I I ) :

## 【 0 0 3 3 】

## 【化 4】



(III)

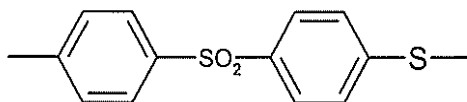
20

## 【 0 0 3 4 】

の構造を有するセグメント、又は式 ( I V ) :

## 【 0 0 3 5 】

## 【化 5】



(IV)

30

## 【 0 0 3 6 】

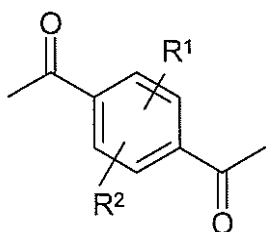
の構造を有するセグメントを含むポリアリレンスルフィドコポリマーを形成することができる。

## 【 0 0 3 7 】

[0030] 他の態様においては、コポリマーを形成することができ、式 ( V ) :

## 【 0 0 3 8 】

## 【化 6】



(V)

40

## 【 0 0 3 9 】

(式中、基  $R^1$  及び  $R^2$  は、互いに独立して、水素、フッ素、塩素、又は臭素原子、或いは 1 ~ 6 個の炭素原子を有する分岐若しくは非分岐のアルキル又はアルコキシ基である) を有するモノマーをシステムに充填することができる。一態様においては、式 ( V ) のモノマーは p - ヒドロキシ安息香酸又はその誘導体の 1 つであってよい。

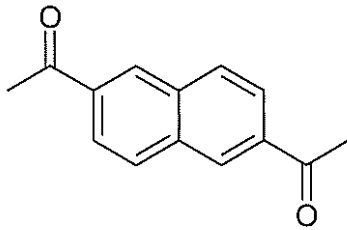
## 【 0 0 4 0 】

[0031] システムに充填することができる他のモノマーは、式 ( V I ) :

50

【 0 0 4 1 】

【 化 7 】



(VI)

【 0 0 4 2 】

の構造を有してよい。式 ( V I ) のモノマーの 1 つの例は、2 - ヒドロキシナフタレン - 6 - カルボン酸である。式 V 及び V I のモノマーを両方ともシステムに充填して、ポリアリーレンスルフィドコポリマーを形成することができる。

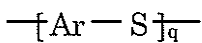
10

【 0 0 4 3 】

[0032] ポリアリーレンスルフィドコポリマーは、式 ( V I I ) :

【 0 0 4 4 】

【 化 8 】



(VII)

20

【 0 0 4 5 】

( 式中、A r は芳香族基、或いは 1 つより多い縮合芳香族基であり、q は 2 ~ 1 0 0、特に 5 ~ 2 0 の数である )

のポリアリーレンスルフィド構造から誘導されるセグメントを含んでよい。式 ( V I I ) における基 A r は、フェニレン又はナフチレン基であってよい。一態様においては、第 2 のセグメントは、ポリ ( m - チオフェニレン )、ポリ ( o - チオフェニレン )、又はポリ ( p - チオフェニレン ) から誘導することができる。

【 0 0 4 6 】

[0033] ポリアリーレンスルフィドは、線状、半線状、分岐、又は架橋型であってよい。線状ポリアリーレンスルフィドは、主構成単位として - ( A r - S ) - の繰り返し単位を含む。一般に、線状ポリアリーレンスルフィドは、約 8 0 モル % 以上のこの繰り返し単位を含んでよい。線状ポリアリーレンスルフィドは少量の分岐単位又は架橋単位を含んでよいが、分岐又は架橋単位の量は、ポリアリーレンスルフィドの全モノマー単位の約 1 モル % 未満であってよい。線状ポリアリーレンスルフィドポリマーは、上述の繰り返し単位を含むランダムコポリマー又はブロックコポリマーであってよい。

30

【 0 0 4 7 】

[0034] 半線状ポリアリーレンスルフィドを形成することができ、これは、3 つ以上の反応性官能基を有する少量の 1 種類以上のモノマーをポリマー中に導入することによって与えられる架橋構造又は分岐構造を有してよい。例えば、ポリマーの約 1 モル % ~ 約 1 0 モル % の間を、3 つ以上の反応性官能基を有するモノマーから形成することができる。

40

【 0 0 4 8 】

[0035] 例として、半線状ポリアリーレンスルフィドの形成において用いるモノマー成分に、分岐ポリマーの製造において用いることができる分子あたり 2 以上のハロゲン置換基を有する所定量のポリハロ芳香族モノマーを含ませることができる。かかるモノマーは、式 : R ' X <sub>n</sub> ( 式中、それぞれの X は、塩素、臭素、及びヨウ素から選択され、n は 3 ~ 6 の整数であり、R ' は、約 4 個以下のメチル置換基を有してよい価数 n の多価芳香族基であり、R ' 中の炭素原子の総数は 6 ~ 約 1 6 の範囲内である ) によって表すことができる。半線状出発ポリアリーレンスルフィドの形成において用いることができる分子あたり 2 個より多いハロゲンで置換されている幾つかのポリハロ芳香族モノマーの例としては、1, 2, 3 - トリクロロベンゼン、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン、1, 3 - ジク

50

ロロ - 5 - プロモベンゼン、1, 2, 4 - トリヨードベンゼン、1, 2, 3, 5 - テトラプロモベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、1, 3, 5 - トリクロロ - 2, 4, 6 - トリメチルベンゼン、2, 2', 4, 4' - テトラクロロビフェニル、2, 2', 5, 5' - テトラヨードビフェニル、2, 2', 6, 6' - テトラプロモ - 3, 3', 5, 5' - テトラメチルビフェニル、1, 2, 3, 4 - テトラクロロナフタレン、1, 2, 4 - トリプロモ - 6 - メチルナフタレン等、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0049】

[0036] 示されている態様においては、ジハロ芳香族モノマーとして、示されているように p - ジクロロベンゼン (pDCB) を挙げることができる。一般に、プレポリマー形成段階において充填するアルカリ金属スルフィドの有効量 1 モルあたりの 1 種類又は複数のジハロ芳香族モノマーの量は、概して約 1.0 ~ 約 2.0 モル、約 1.05 ~ 約 2.0 モル、又は約 1.1 ~ 約 1.7 モルであってよい。而して、ポリアリーレンスルフィドプレポリマーはアルキルハロゲン化物 (一般にアルキル塩化物) 末端基を含んでいてよい。プレポリマーは、当該技術において一般的に知られている量のハロゲン化物基を含んでいてよい。例えば、プレポリマーは、約 5000 ppm より多く、約 6000 ppm より多く、又は約 7000 ppm より多い量のハロゲンを含んでいてよい。一態様においては、プレポリマーは約 5000 ppm ~ 約 11000 ppm のハロゲン含量を有していてよい。

10

【0050】

[0037] ジハロ芳香族モノマーは、複合体のアルカリ金属ヒドロゲンスルフィドに対するジハロ芳香族モノマーの比較的低いモル比で第 2 の反応器中に充填することができる。例えば、第 2 の反応器に充填するイオウに対するジハロ芳香族モノマーの比は、約 0.8 ~ 約 1.5、又は約 1.0 ~ 約 1.2 であってよい。

20

【0051】

[0038] 第 2 段階におけるイオウに対する溶媒の比も、比較的低くてよい。例えば、第 2 段階における有機アミド溶媒 (第 2 の反応器に加えられる溶媒、及び第 1 の反応器からの複合体溶液中に残存している溶媒を含む) に対する複合体のアルカリ金属ヒドロゲンスルフィドの比は、約 2 ~ 約 2.5 であってよい。この比較的低い比によって第 2 の反応器内の反応物質の濃度を増加させることができ、これによって相対重合速度及び体積あたりのポリマー生産速度を増加させることができる。

【0052】

[0039] 第 2 段階の反応は、窒素のような不活性雰囲気下、及び上昇した圧力において行うことができる。例えば、第 2 段階中の第 2 の反応器 102 内の圧力は、約 500 kPa ~ 約 1600 kPa、約 600 kPa ~ 約 1500 kPa、又は約 700 kPa ~ 約 1400 kPa であってよい。

30

【0053】

[0040] 第 2 の反応器 102 には、所望の圧力レベルを維持するために第 2 段階中において蒸気を取り出すための蒸気出口を含ませることができる。例えば、第 2 の反応器には当該技術において公知の圧力逃しバルブを含ませることができる。第 2 段階から取り出される蒸気は分離器 108 において凝縮および分離して、例えば反応器 102 に戻すために未反応のモノマーを回収することができる。蒸気の水の一部を取り出して第 2 段階のほぼ無水の条件を維持することができ、水の一部は第 2 の反応器に戻すことができる。第 2 の反応器内の少量の水によって反応器 102 の頂部において還流を形成することができ、これによって反応器内の水相と有機溶媒相との間の分離を向上させることができる。これによって、反応器 102 から取り出される蒸気相中への有機溶媒の損失を最小にし、並びに上記で議論したように高アルカリ性の有機溶媒によって硫化水素を吸収することにより、蒸気流中への硫化水素の損失を最小にすることができる。

40

【0054】

[0041] プレポリマーを形成する重合反応は、一般に約 180 ~ 約 260、又は約 200 ~ 約 250 の温度で行うことができる。重合は、ジハロ芳香族化合物の転化率が理論的に必要な量の約 50 モル% 以上に達するまで継続することができる。この重合の継

50

続時間は、例えば約 0.5 ~ 約 1.5 時間、又は約 1 ~ 約 5 時間であってよい。

【 0 0 5 5 】

[0042] プレポリマー形成反応の終了は、一般に、第 2 の反応器 102 内におけるジハロ芳香族モノマーの転化率が、理論的転化率の約 50 モル%以上、約 70 モル%以上、又は約 90 モル%以上に達する時点である。ジハロ芳香族モノマーの理論的転化率は、次の式の 1 つから計算することができる。

【 0 0 5 6 】

(a) ジハロ芳香族モノマーをアルカリ金属スルフィドより過剰 (モル比による) で加えた場合においては、

【 0 0 5 7 】

【 数 1 】

$$\text{転化率} = \frac{X-Y}{X-Z} \times 100$$

【 0 0 5 8 】

(b) (a) 以外の場合においては、

【 0 0 5 9 】

【 数 2 】

$$\text{転化率} = \frac{X-Y}{X} \times 100$$

【 0 0 6 0 】

ここで、X は充填したジハロ芳香族モノマーの量であり；Y はジハロ芳香族モノマーの残存量であり；Z はジハロ芳香族モノマーの過剰量 (モル) である。

【 0 0 6 1 】

(c) (a) 又は (b) 以外の場合においては、

$$\text{転化率} = A / B \times 100$$

ここで、A は、残留ポリマー及び塩副生成物以外の他の種を除去した後に回収される塩の合計重量であり；B は塩の理論重量 (重合中に存在する有効スルフィドのモル量の 2 倍) である。

【 0 0 6 2 】

[0043] 第 2 段階の重合反応の後には、重量平均分子量： $M_w$  によって表されるプレポリマーの平均モル質量は、約 500 g / モル ~ 約 30,000 g / モル、約 1000 g / モル ~ 約 20,000 g / モル、又は約 2000 g / モル ~ 約 15,000 g / モルであってよい。

【 0 0 6 3 】

[0044] 第 2 段階において用いるための重合反応装置は特に限定されないが、通常は、上昇した圧力において高粘度流体を形成する際に通常的に用いられる装置を用いることが望ましい。かかる反応装置の例としては、アンカータイプ、多段式タイプ、螺旋リボンタイプ、スクリーシャフトタイプ等、或いはこれらの変形形状のような種々の形状の攪拌ブレードを有する攪拌装置を有する攪拌タンクタイプの重合反応装置を挙げることができる。第 2 の反応器 102 はステンレススチールであってよいが、ニッケルベースの合金又はチタンのような他の材料を用いることによって改良された耐腐食性を得ることができる。

【 0 0 6 4 】

[0045] その間にプレポリマーの形成を行う第 2 段階の後には、第 2 段階反応器 102 から排出される生成物には、プレポリマー、溶媒、及び重合反応の副生成物として形成される 1 種類以上の塩が含まれる可能性がある。例えば、第 2 段階反応器 102 から排出されるプレポリマー溶液の、反応に対する副生成物として形成される塩の割合 (体積基準) は、約 0.05 ~ 約 0.25、又は約 0.1 ~ 約 0.2 であってよい。

【 0 0 6 5 】

10

20

30

40

50

[0046] 反応混合物中に含まれる塩には、反応中に副生成物として形成されるもの、及び反応混合物に例えば反応促進剤として加えられる他の塩が含まれる可能性がある。塩は有機又は無機であってよく、即ち有機又は無機カチオンと有機又は無機アニオンの任意の組み合わせから構成されていてよい。これらは、反応媒体中において少なくとも部分的に不溶であってよく、液体反応混合物のものとは異なる密度を有してよい。

【0066】

[0047] 一態様によれば、第3段階反応器104における第3段階の重合の前に、第2段階反応器102から排出されるプレポリマー混合物中の塩の少なくとも一部を、分離ユニット105において混合物から除去することができる。最終重合の前に塩を除去することにより、最終ポリマー分離プロセスを単純にし、且つより低いイオウ/溶媒比を第3段階において用いることができるので、第3段階の重合の反応速度を増加させて、ポリマー濃度及び形成速度を有効に増加させることができる。更に、最終重合反応の前に塩分離プロセスを行うことによって、反応物質に関する第3の反応器の容量を増加させることができる。

10

【0067】

[0048] プレポリマー溶液から塩を除去するために分離ユニット105において用いる分離方法は、特に限定されない。例えば、塩は、伝統的な分離プロセスにおいて用いられているスクリーン又は篩を用いることによって除去することができる。或いは又は更には、プレポリマー溶液からの塩の分離において、塩/液体抽出プロセスを用いることができる。一態様においては熱濾過プロセスを用いることができ、これにおいては、プレポリマーが溶液中であり、塩が固相中である温度において溶液を濾過することができる。

20

【0068】

[0049] 一態様によれば、塩分離プロセスによって、第2の反応器102から排出されるプレポリマー溶液中に含まれる塩の約95%以上を除去することができる。例えば、塩の約99%より多くをプレポリマー溶液から除去することができる。

【0069】

[0050] 本プロセスの第2段階におけるプレポリマー形成反応及び濾過プロセスに続いて形成の第3段階を行うことができ、この間に例えば第3の反応器104内でプレポリマーの分子量を増加させ、且つポリマーのハロゲン含量を減少させる。第3の反応器104への投入物には、溶媒、1種類以上のジハロ芳香族モノマー、及びイオウ含有モノマー（この重合に加えるイオウが、多段階形成プロセス全体に加えるイオウの全量の比較的低い割合になるように供給する）に加えて、第2の反応器102からのプレポリマー溶液を含めることができる。例えば、イオウ含有モノマーは、この段階において供給するイオウの量が、プロセスに充填されるイオウの全量の約0.1重量%～約10重量%、又は約0.5重量%～約2.5重量%になるような濃度で供給する。示されている態様においては、イオウ含有モノマーはナトリウムスルフィドであるが、これは第3段階の必須要件ではなく、アルカリ金属ヒドロゲンスルフィドモノマーのような他のイオウ含有モノマーを代わりに用いることができる。

30

【0070】

[0051] 第3の反応器104内における反応条件には、イオウ含有モノマーに対する溶媒に関する高いモル比（即ちスルフィド反応物質の低い割合）を含めることができる。例えば、イオウのモル数に対する溶媒の比は、約2.5～約5、又は約3～約4.5であってよい。

40

【0071】

[0052] 第3段階に加えるジハロ芳香族モノマーは、第2段階において加えるジハロ芳香族モノマーと同一又は異なっていてよい。例えば、ポリアリーレンスルフィドの末端基を形成するため、或いは重合反応及び/又はポリアリーレンスルフィドの分子量を調節するために、第2又は第3段階の一方又は両方においてモノハロモノマー（必ずしも芳香族化合物ではない）を含ませることができる。

【0072】

50

[0053]一態様においては、第3の反応の条件はほぼ無水であってよく、イオウ含有モノマーに対する水の比は、約0.2未満、例えば0~約0.2の間である。本プロセスの第3段階中における低い含水量によって、重合速度及びポリマー収量を増加させ、並びに、これらの条件は求核芳香族置換に好都合であるので、望ましくない副反応の副生成物の形成を減少させることができる。更に、第3段階における圧力の増加は一般に水の揮発によるものであるので、この段階中における低い含水量によって、第3の反応を一定の比較的低い圧力、例えば約1500kPa未満で行うことを可能にすることができる。したがって、第3の反応器104は高圧反応器である必要はない。

【0073】

[0054]しかしながら、この段階中におけるほぼ無水の条件は必須要件ではなく、一態様においては第3段階においてより高い含水量を用いることができる。例えば、第3の反応器104中におけるイオウ含有モノマーに対する水の比は、約0.2より高く、約1より高く、又は約2より高くてもよい。例えば、第3の反応器中におけるイオウ含有モノマーに対する水の比は、約2~約4、又は一態様においては約2.5~約3であってよい。

10

【0074】

[0055]第3の反応器104には、反応器内における低い圧力を維持するために、第3段階中に蒸気を取り出すための蒸気出口を含ませることができる。例えば、第3の反応器に、当該技術において公知の圧力逃しバルブを含ませることができる。第3段階から取り出される蒸気は、例えば蒸気の水から硫化水素を分離することができる分離器110において凝縮及び分離することができる。

20

【0075】

[0056]第3段階の反応混合物は、約120~約280、又は約200~約270、或いは約250~約260の温度に加熱することができ、かくして形成されるポリマーの溶解粘度が所望の最終レベル、例えば低粘度のポリマーを形成する態様においては上記で議論したように約500ポイズ以下に上昇するまで重合を継続することができる。勿論、このプロセスは低粘度のポリマーの形成には限定されず、他の態様においては、より高い粘度の低ハロゲン含量のポリマーを形成することができる。この重合工程の継続時間は、例えば約0.5~約20時間、又は約1~約10時間であってよい。

【0076】

[0057]第3段階において用いるための重合反応装置は特に限定されず、第2段階において用いる反応装置と同じか又は異なっていてよく、例えば上昇した圧力における高粘度流体の形成において通常的に用いられる反応装置であってよい。かかる反応装置の例としては、アンカータイプ、多段式タイプ、螺旋リボンタイプ、スクリュウシャフトタイプ等、或いはこれらの変形形状のような種々の形状の攪拌ブレードを有する攪拌装置を有する攪拌タンクタイプの重合反応装置を挙げることができる。第3の反応器104はステンレススチールであってよいが、ニッケルベースの合金又はチタンのような他の材料を用いることによって改良された耐腐食性を得ることができる。

30

【0077】

[0058]第3段階及び任意の所望の形成後処理の後に、ポリアリーレンスルフィドを、通常は所望の構造のダイを装備した押出オリフィスを通して第3の反応器104から排出し、冷却し、回収することができる。通常は、ポリアリーレンスルフィドは、有孔ダイを通して排出してストランドを形成することができ、これを水浴内で巻き取り、ペレット化し、乾燥する。ポリアリーレンスルフィドはまた、ストランド、顆粒、又は粉末の形態であってもよい。

40

【0078】

[0059]図2は、多段階ポリアリーレンスルフィド形成プロセスの他の態様を示す。示されるように、このプロセスは図1の多段階プロセスと類似しており、第1の反応器200、第2の反応器202、及び第3の反応器204を含む。第1の反応器への供給流には、アルカリ金属スルフィド(例えば $\text{Na}_2\text{S}$ )のようなイオウ含有モノマー、有機アミド溶媒(例えばNMP)、及び水を含ませることができる。反応器200には、図1のもの

50

同様の凝縮器 206 を含む蒸気処理流を含ませることができる。第 1 の反応器 200 内で形成されるモノマー複合体（例えば S M A B - N a S H ）は、ジハロ芳香族モノマー（p D C B ）及び溶媒（N M P ）と共に第 2 の反応器に供給してプレポリマーを形成することができる。示されているように、第 2 の反応器には、図 1 のものと同様の凝縮器 208 を含む蒸気処理流を含ませることができる。第 2 の反応器 202 から排出されるプレポリマー溶液は、上記で議論したように、第 3 の反応器 204 に導入する前に分離ユニット 205 において塩分離にかけることができる。

#### 【0079】

[0060] 図 2 に示すように、この態様によれば、第 3 の反応器 204 に供給するイオウ含有モノマーには、第 1 の反応器 200 におけるプロセスの第 1 段階において形成された溶媒の加水分解生成物及び硫化水素モノマーを含む複合体の一部を含めることができる。プロセスの第 1 段階において形成される複合体をプロセスの第 2 及び第 3 の重合段階の両方において用いることによって、プロセスの全体的な効率を向上させ、プロセスのコストを減少させることができる。第 1 段階において形成される複合体は、上記に記載したようにスルフィド反応物質の低い割合で、且つジハロ芳香族モノマー及び更なる溶媒と共に第 3 の反応器 204 に供給することができ、ハロゲン含量が低下するので、第 2 段階において形成されるプレポリマーの分子量を増加させることができる。示されるように、第 3 の反応器 204 には凝縮器 210 を含む蒸気処理流を含ませることができ、所望に応じて第 3 の反応器から水を取り出すことができる。

10

#### 【0080】

[0061] 第 3 段階の重合反応の後、当該技術において一般的に知られている後処理を行って、プロセスによって形成されるポリアリーレンスルフィドを精製するか、又はさもなければその特性を向上させることができる。例えば、第 2 の濾過プロセスを行うことができ、これにより生成物混合物から任意の更なる塩、例えば第 3 段階の重合中にプレポリマーの分子量が増加するにつれて形成される任意の塩を除去することができる。一態様においては、ポリアリーレンスルフィドは結晶化プロセスにかけることができる。

20

#### 【0081】

[0062] 形成の後、ポリアリーレンスルフィドは液体媒体で洗浄することができる。例えば、ポリアリーレンスルフィドを、水、アセトン、N - メチル - 2 - ピロリドン、塩溶液、及び / 又は酢酸若しくは塩酸のような酸性媒体で洗浄することができる。ポリアリーレンスルフィドは、当業者に一般に知られている逐次的方法で洗浄することができる。ポリアリーレンスルフィドは熱水洗浄プロセスにかけることができる。熱水洗浄の温度は、約 100 以上、例えば約 120 より高く、約 150 より高く、又は約 170 より高くてもよい。一般に、蒸留水又は脱イオン水を熱水洗浄のために用いることができる。一態様においては、熱水洗浄は、所定量のポリアリーレンスルフィドを所定量の水に加え、圧力容器内において攪拌下で混合物を加熱することによって行うことができる。例として、水 1 リットルあたり約 200 g 以下のポリアリーレンスルフィドの浴比を用いることができる。熱水洗浄の後、ポリアリーレンスルフィドを、約 10 ~ 約 100 の温度に維持した温水で数回洗浄することができる。洗浄は、ポリマーの劣化を回避するために不活性雰囲気中で行うことができる。

30

40

#### 【0082】

[0063] 一態様においては、有機溶媒洗浄を熱水洗浄及び / 又は温水洗浄と組み合わせることができる。N - メチルピロリドンのような高沸点有機溶媒を用いる場合には、有機溶媒洗浄の後に水又は温水で洗浄することによって残留有機溶媒を除去することができ、蒸留水又は脱イオン水をこの洗浄のために用いることができる。

#### 【0083】

[0064] 本多段階プロセスにしたがって形成されるポリアリーレンスルフィドは、有益な特性を示すことができる。例えば、ポリマーの嵩密度は、一般に、I S O 試験 No . 1 1 8 3 ( A S T M - D 7 9 2 と技術的に同等 ) にしたがって求めて約 0 . 2 g / c m <sup>3</sup> ~ 約 1 . 5 g / c m <sup>3</sup> の間、例えば約 0 . 3 g / c m <sup>3</sup> ~ 約 1 g / c m <sup>3</sup> の間にすることがで

50

きる。ポリマーの揮発分含量は、真空乾燥後の重量損失に基づいて約 0.5 重量% 以下、例えば約 0.2 重量% 以下にすることができる。

【0084】

[0065] 結晶化温度： $T_c$  は、例えば ISO 標準規格 10350 に記載されているようにして示差走査熱量測定によって求めて、約 190 ~ 約 300 の間、例えば約 200 ~ 約 265 の間にすることができる。形成されるポリマーの pH は、一般に約 3 ~ 約 12 の間であってよい。ポリアリーレンスルフィドはまた、良好な外観を有することができる。例えば、ポリアリーレンスルフィドは、ASTM - e 313 にしたがって求めて約 18.5 未満の黄変指数を有することができる。

【0085】

[0066] 本方法によって良好な粒径分布を有するポリアリーレンスルフィドを形成することができる。例えば、 $d_{10}$  値は約 15 マイクロメートル ~ 約 30 マイクロメートルにすることができる、 $d_{50}$  値は約 70 マイクロメートル ~ 約 100 マイクロメートルにすることができる、 $d_{90}$  値は約 100 マイクロメートル ~ 約 150 マイクロメートルにすることができる。粒子の中位径は約 100 マイクロメートル ~ 約 1000 マイクロメートルにすることができる。一態様においては、粒子の約 95% 以上を約 50 マイクロメートル ~ 約 150 マイクロメートルの間の粒径にすることができる。例えば、粒子の約 0.5 重量% 以下が約 2800 マイクロメートルより大きい直径を有するようにすることができ、ポリマーの約 10 重量% 以下が約 110 マイクロメートル未満の直径を有するようにすることができる。

【0086】

[0067] ポリアリーレンスルフィドは、当該技術において一般的に知られているような製品を形成するのに用いることができる。例えば、ポリアリーレンスルフィドを、充填材（例えば繊維状及び/又は粒子状充填材）、カップリング剤、耐衝撃性改良剤、抗菌剤、顔料、潤滑剤、酸化防止剤、安定剤、界面活性剤、ワックス、流動促進剤、固体溶媒、並びに特性及び加工性を向上させるために加える他の材料の 1 以上のような添加剤と混合することができる。かかる随意的な材料は、ポリアリーレンスルフィドの熱可塑性組成物中において通常的量で用いることができる。

【0087】

[0068] 溶融加工熱可塑性組成物を形成するために溶融加工する混合物には、混合物の重量基準で約 40 重量% ~ 約 90 重量%、例えば混合物の重量基準で約 45 重量% ~ 約 80 重量% の量のポリアリーレンスルフィド（又は複数のポリアリーレンスルフィドのブレンド）を含ませることができる。

【0088】

[0069] ポリアリーレンスルフィドを含む熱可塑性組成物は、当該技術において公知の技術にしたがって溶融加工することができる。例えば、熱可塑性組成物を、単軸又は多軸押出機内において、約 250 ~ 約 320 の温度で 1 種類以上の添加剤と共に溶融混練することができる。一態様においては、組成物は、複数の温度区域を含む押出機内で溶融加工することができる。例えば、組成物は、約 250 ~ 約 320 の間の温度に維持されている温度区域を含む押出機内で溶融加工することができる。

【0089】

[0070] ポリアリーレンスルフィドを含む物品を形成するための通常の成形プロセスを用いることができる。例えば、押出、射出成形、ブロー成形、熱成形、発泡、圧縮成形、熱間鍛造、繊維紡糸などを用いることができる。

【0090】

[0071] 上記に示したように、ポリアリーレンスルフィドの熱可塑性組成物は射出成形操作において用いるのに特に良く適している。例えば、当該技術において公知なように、射出は 2 つの主要段階、即ち射出段階及び保持段階で行うことができる。射出段階中においては、金型キャビティを溶融した熱可塑性組成物で完全に満たす。保持段階は射出段階が完了した後に開始し、保持圧を制御して更なる材料をキャビティ中に充填して、冷却中に

10

20

30

40

50

起こる体積収縮を補う。ショットが形成されたら、それを次に冷却することができる。冷却が完了したら、成形サイクルを終了し、この時点で金型を開放し、例えば金型内の排出ピンを用いて部品を排出する。

#### 【0091】

[0072]任意の好適な射出成形装置を用いることができる。例えば図3を参照すると、本発明において用いることができる射出成形装置又は用具10の一態様が示されている。この態様においては、装置10は、第1の金型基部12及び第2の金型基部14を含み、これら是一緒になって物品又は部品を画定する金型キャビティ16を画定する。成形装置10はまた、第1の金型半部分12の外側の外表面20からスプルー22を通して金型キャビティ16に伸長している樹脂流路も含む。樹脂流路にはランナー及びゲートも含ませることができ、これらは両方とも単純にする目的のために示していない。熱可塑性組成物は、種々の技術を用いて樹脂流路に供給することができる。例えば、熱可塑性組成物は、回転スクリー(図示せず)を含む押出機パレルに取り付けられている供給ホッパーに(例えばペレットの形態で)供給することができる。スクリーが回転するにつれてペレットは前方へ移動して圧力及び摩擦を受けて、これによって熱が発生してペレットが溶融する。また、押出機パレルと連通している加熱媒体によって更なる熱を組成物に与えることもできる。また、装置10の閉止位置において金型キャビティ16を画定する第2の金型半部分14内に滑動可能に固定されている1以上の排出ピン24を用いることもできる。排出ピン24は周知の形態で操作して、成形装置10の開放位置においてキャビティ16から成形部品を取り出すことができる。

10

20

#### 【0092】

[0073]また、冷却機構を与えて金型キャビティ内の樹脂を固化させることもできる。例えば図3においては、金型基部12及び14はそれぞれ1以上の冷却ライン18を含んでおり、これを通して冷却媒体を流して、溶融した材料を固化させるために金型基部の表面に所望の金型温度を与える。組成物を金型キャビティ中に射出する時点から、それを安全に排出することができる排出温度に達する時点までで、全冷却時間を定めることができる。

#### 【0093】

[0074]本熱可塑性組成物は、小さい寸法公差を有する部品に容易に成形することができる。例えば、本熱可塑性組成物は電子部品において用いるための部品に成形することができる。この部品は、約100ミリメートル以下の厚さを有する平面状の基材の形態であってよい。一態様においては、部品は、小さい寸法公差を有する幾つかの造作(例えば壁部、突起部等)を有してよい。かかる成形部品を用いることができる電子部品の例としては、例えば、携帯電話、ラップトップコンピューター、小型ポータブルコンピューター(例えば超軽量型コンピューター、ネットブックコンピューター、及びタブレットコンピューター)、腕時計型機器、ペンダント型機器、ヘッドホン又はイヤホン型機器、無線通信機能を有するメディアプレイヤー、携帯型コンピューター(時には携帯情報端末とも呼ばれる)、リモートコントローラー、全地球測位システム(GPS)機器、携帯ゲーム機器、バッテリーカバー、スピーカー、カメラモジュール、集積回路(例えばSIMカード)等が挙げられる。

30

40

#### 【0094】

[0075]しかしながら、無線電子機器が特に好適である。好適な無線電子機器の例としては、デスクトップコンピューターまたは他のコンピューター装置、ラップトップコンピューター又は時には「超軽量型」と呼ばれるタイプの小型のポータブルコンピューターのようなポータブル電子機器を挙げることができる。1つの好適な配置においては、ポータブル電子機器は携帯型の電子機器であってよい。ポータブル携帯型電子機器の例としては、携帯電話、無線通信機能を有するメディアプレイヤー、携帯型コンピューター(時には携帯情報端末とも呼ばれる)、リモートコントローラー、全地球測位システム(GPS)機器、及び携帯ゲーム機器を挙げることができる。この機器はまた、複数の従来の機器の機能を合わせた複合型機器であってよい。複合型機器の例としては、メディアプレイヤー

50

の機能を含む携帯電話、無線通信機能を含むゲーム機器、ゲーム及びeメール機能を含む携帯電話、並びに、eメールを受信し、携帯電話の呼び出しをサポートし、音楽プレイヤーの機能を有し、ウェブ閲覧をサポートする携帯機器が挙げられる。

【0095】

[0076] ポリアリーレンスルフィドを含む熱可塑性組成物から形成することができる他の成形物品としては、例えば電気器具、繊維ウェブ、及び自動車工学熱可塑性材料アセンブリのための構造及び非構造成形部品を挙げることができる。代表的な自動車成形プラスチック部品は、ボンネット内部用途、例えば幾つか例を挙げると、ファンカバー、支持部材、配線及びケーブル外被材、カバー、ハウジング、バッテリー皿、バッテリーケース、ダクト、電気ハウジング、ヒューズバスハウジング、ブロー成形容器、不織又は織成ジオテキスタイル、バグハウスフィルター、膜、及びポンドライナーのために好適である。成形品、押出品、及び繊維に加えて、他の有用な物品としては、壁パネル、頭上収納ロッカー、配膳用トレイ、シートバック、客室パーティション、窓カバー、及び集積回路トレイのような電子実装ハンドリングシステムが挙げられる。

10

【0096】

[0077] 単に幾つかの態様を示す目的のためであり、本発明又はそれを実施することができる方法の範囲を限定するようにはみなされない下記の実施例によって、本発明の幾つかの態様を示す。他に具体的に示していない限りにおいては、部及びパーセントは重量基準で与える。

【0097】

20

試験方法：

[0078] 溶融粘度：溶融粘度（Pa・秒）は、ISO試験No. 11443にしたがって、350及び1000秒<sup>-1</sup>の剪断速度において、Dynisco 7001毛細管流量計を用いて求めた。流量計オリフィス（ダイ）は、1mmの直径、20mmの長さ、20.1のL/D比、及び180°の入口角を有していた。パレルの直径は9.55mm±0.005mmであり、ロッドの長さは233.4mmであった。

【0098】

[0079] 塩素含量：塩素含量は、Parr Bomb燃焼を用いる元素分析、次にイオンクロマトグラフィーにしたがって求めた。

【実施例】

30

【0099】

[0080] 以下のようにして、幾つかのポリフェニレンスルフィド試料を調製した。

【0100】

SMA B - NaSHの製造：

[0081] 添加漏斗及び蒸留装置を取り付けた2リットルのParrチタン反応器に、62.31gのNaOH（95.93%、1.49モル）、319.74gのN-メチルピロリドン（NMP）、及び22.11gのH<sub>2</sub>Oを充填した。反応器を密閉し、窒素ガスのゆっくりとした流れによってパージした。混合物を攪拌し、温度を100に上昇させた。目標温度に達した後、加熱した添加漏斗を用いて、溶融したNaSH水和物（2モルのS）を加えた。留出物の流れを継続して回収しながら、混合物の温度を202に上昇させた。脱水段階の後において、反応器の内容物は、1.5に等しいH<sub>2</sub>O/Sのモル比、及び2.5に等しいNMP/Sのモル比を有していることが分かった。このSMA B - NaSH混合物を、溶融した状態で添加漏斗に移し、冷却した。

40

【0101】

第1段階の重合：

[0082] 添加漏斗（SMA B - NaSHを予め充填した）を取り付けた2リットルのParrチタン反応器に、242.55gのp-ジクロロベンゼン（p-DCB、1.65モル）、及び72.76gのNMPを充填した。反応器を密閉した後、温度を200に上昇させた。同時に、SMA B - NaSHを200に加熱した。予備加熱段階の後、反応器の温度を245まで上昇させながら、溶融したSMA B - NaSHを30～45分間かけ

50

てゆっくりと加え、この温度に合計で4時間保持した。

【0102】

第2段階の重合：

[0083]第1段階の重合の反応器の内容物を、230 に予め加熱した1リットルのMottフィルターに移した。混合物を、Mottグレード40の焼結金属ディスクを通して、40～60 psiの差圧を用いて濾過した。フィルターケーキを、高温のNMPで3回洗浄した。濾液を合わせて、混合物が固形分25%になるまでフラッシュ蒸留によって濃縮した。この時点において、3.66gの $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ （第1の重合において充填した初期イオウの0.76モル%）、3.29gの $\text{H}_2\text{O}$ 、及び0.61gの $\text{NaOH}$ を混合物に加えた。温度を250 に上昇させ、その温度に4時間保持した。反応器を、1 /分の速度で室温まで徐々に冷却した。スラリーを、NMPで2回、3%酢酸で1回、次にDI水で4回洗浄した。ポリフェニレンスルフィドの顆粒物を、真空下、105 において12時間乾燥した。試料を、溶融粘度及び有機結合塩素含量に関して分析した。比較目的のために、射出成形用途において通常的に用いられているポリフェニレンスルフィドの商業的に入手できるグレードを、溶融粘度及び塩素含量に関して分析した。結果を下表に示す。

10

【0103】

【表1】

試料番号	第2の重合の後の溶融粘度 (310°C、1200 秒 <sup>-1</sup> におけるポイズ)	塩素含量 (ppm) プレポリマー	塩素含量 (ppm) 最終ポリマー
1	57	7500	500
2	205	7400	800
3	121	9700	600
4	89	10000	500
5	448	10200	700
6	388	8900	900
市販1	275	-	4000
市販2	450	-	2300

20

30

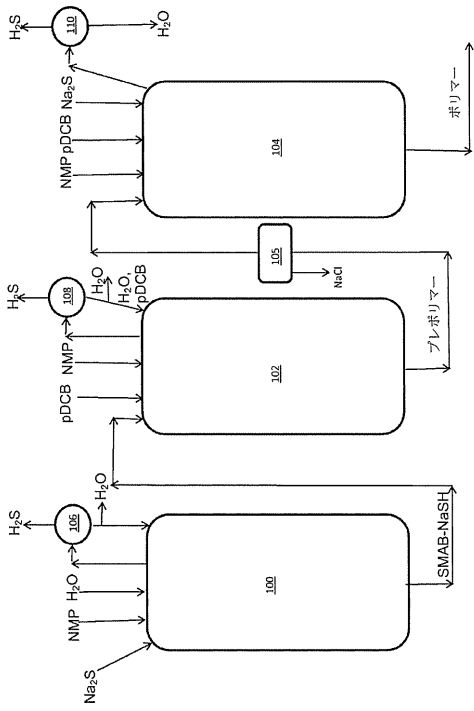
【0104】

[0084]示されるように、開示する方法にしたがって形成したポリマーの溶融粘度範囲は商業的グレードに匹敵していたが、塩素末端基含量は非常に低かった。

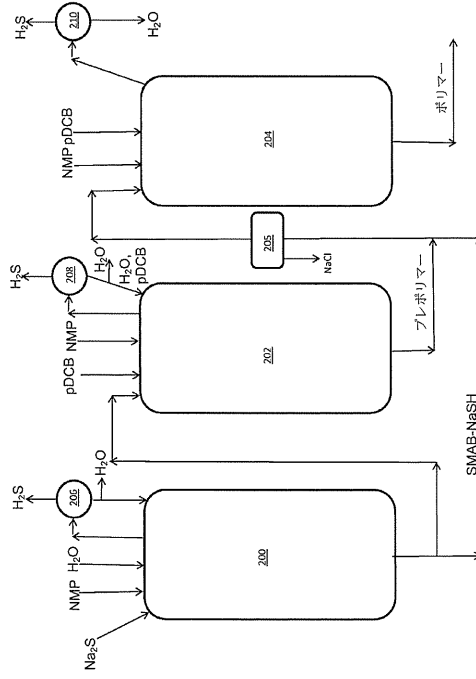
【0105】

[0085]本発明を示す目的のために幾つかの代表的な態様及び詳細を示したが、本発明の範囲から逸脱することなくその中で種々の変更及び修正を行うことができることは当業者に明らかであろう。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

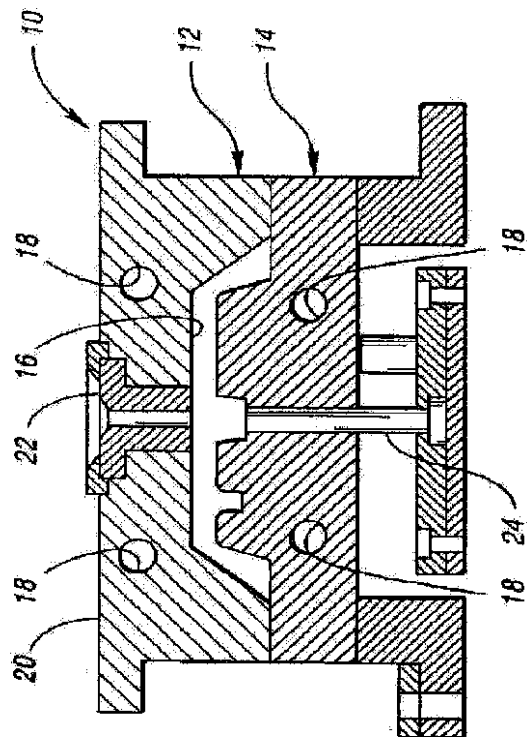


FIG. 3

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 14/54745
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - C08K 3/00;C08L 81/04 (2014.01) CPC - C08K 3/00; C08L 81/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8): C08K 3/00;C08L 81/04 (2014.01) CPC: C08K3/00; C08L81/04 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC: 524/80; 525/537 (Keyword limited, terms below) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatBase, Google Patents, Google Scholar (NPL); Keywords: Polyarylene sulfide, low halogen, injection molding, prepolymer dichlorobenzene dihaloaromatic pyrrolidone methylaminobutyrate Na2S NASH		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,688,908 A (Haubs et al.) 18 November 1977 (18.11.1977) entire document, especially col 1, ln 5-8; col 2, ln 32-67; col 3, ln 25-35, 50-53; col 3, ln 65-67; col 4, ln 28-35, 41-50; col 5, ln 10-22, 55-65	1-15
Y	US 2010/0210813 A1 (Foder et al.) 19 August 2010 (19.08.2010) entire document, especially para [0001], [0003], [0030], [0036]	1-15
A	US 2013/0065054 A1 (CHINOSE et al.) 14 March 2013 (14.03.2013) entire document	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 2014 (04.11.2014)		Date of mailing of the international search report <b>25 NOV 2014</b>
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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

(72)発明者 チョン, ヘンドリヒ・アルヴァレス

アメリカ合衆国ケンタッキー州41042, フローレンス, ディクシー・ハイウェイ 8040  
Fターム(参考) 4J030 BA03 BA49 BB29 BB31 BC08 BF19 BG10 BG21 BG27 BG31