

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C08J 11/02

(11) 공개번호 특2002 - 0056887
(43) 공개일자 2002년07월10일

(21) 출원번호 10 - 2002 - 7003335
(22) 출원일자 2002년03월13일
 번역문 제출일자 2002년03월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/40869
(86) 국제출원출원일자 2000년09월11일

(87) 국제공개번호 WO 2001/19908
(87) 국제공개일자 2001년03월22일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구아바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 - 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리즈, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카연방, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그레나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 유고슬라비아, 남아프리카, 짐바브웨, AP ARIPO특허: 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 짐바브웨, 탄자니아, 모잠비크, EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, OA OAPI특허: 부르키나파소, 베냉, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비소,

(30) 우선권주장 09/394,489 1999년09월13일 미국(US)

(71) 출원인 휘립프스피트로오리암컴파니
린다 에스 잘리
미합중국 오클라호마주 74004 바아틀즈빌시

(72) 발명자 포도제프리애스.
미국텍사스79007보거스카이크레스트209
가이벨존에프.
미국오클라호마74003바틀즈빌마운틴로드2600
비다우리웬르난도씨.주니어
미국오클라호마74006 - 8017바틀즈빌마틴레인5925

(74) 대리인 차윤근

심사청구 : 없음

(54) 폴리(아릴렌 설파이드) 재순환 혼합물로부터 변형제 화합물과 극성 유기 화합물의 회수방법

요약

P(AS) 재순환 혼합물로부터 적어도 하나의 변형제 화합물과 적어도 하나의 극성 유기 화합물을 회수하는 공정이 제공됨.

색인어

폴리(아릴렌 설파이드)

명세서

기술분야

본 발명은 폴리(아릴렌 설파이드) 재순환 혼합물로부터 적어도 하나의 변형제 화합물과 적어도 하나의 극성 유기 화합물을 회수하는 공정의 분야에 관한 것이다. 본 명세서에서, 적어도 하나의 극성 유기 화합물은 POC로 언급되며, 폴리(아릴렌 설파이드)는 P(AS)로 언급된다.

배경기술

다양한 산업적 상업적 용도를 위해 P(AS)를 생산한다고 한동안 알려져 왔다. P(AS)는, 예를 들면 사출성형과 압출성형 기술에 의해, 이에 한정되지는 않지만, 부품, 필름, 섬유를 포함한 다양한 물품으로 만들어진다. 이러한 물품은 내열성과 내약품성이 요구되는 다양한 응용분야에서 사용된다. 예를 들면, P(AS)는 전기, 전자, 자동차 부품을 제조하는 재료로서 사용될 수 있다.

일반적으로, P(AS)는 적어도 하나의 디할로젠화 방향족 화합물, 적어도 하나의 POC, 적어도 하나의 황 공급원과 적어도 하나의 염기로 구성되는 반응물을 중합반응 조건하에서 접촉시킴으로써 제조된다. 분자량 변형제 화합물(Molecular weight modifier compounds)이 고분자량의 P(AS)를 생산하는 데 첨가될 수 있다. 가장 바람직한 변형제 화합물은 그 유용성과 효과로 인해 나트륨 아세테이트이다.

현재의 P(AS) 생산과 관련하여 생산비를 높게 하는 여러가지 문제점이 있다. 첫째, 냉각(quench)와 플래쉬(flash) P(AS) 공정 모두에서, 고분자량의 P(AS) 생산에 사용되는 변형제는 공정에서 한번 사용된 뒤 수거되지 않으므로 다음에 사용하기 위해서 재순환되지 않는다. 이는 높은 공급원료 비용과 폐기물 처리비용을 들게 하여 P(AS) 생산에 고비용이 들게 한다. 둘째, 공정에서 사용된 POC는 회수될 수 있지만 대체로 고비용이 든다. 예를 들면, 보통의 POC인 n-메틸-2-피롤리딘(NMP)을 추출하는데 n-헥사놀을 흔히 사용된다. 헥사놀 추출 시스템을 작동시키는데는 P(AS) 1파운드당 30-40파운드의 n-헥사놀을 취급함이 요구되는데 이는 고가의 장비비용과 작동비용을 들게 한다.

다양한 스트림으로부터 변형제 화합물을 회수하는 효율적인 공정이 P(AS) 산업에서 요구된다. 본 발명은 그러한 공정을 제공한다.

발명의 요약

본 발명은 P(AS) 재순환 혼합물로부터 적어도 하나의 변형제 화합물과 적어도 하나의 POC를 회수하는 공정을 제공한다.

본 발명에 따라, P(AS) 재순환 혼합물로부터 적어도 하나의 POC와 적어도 하나의 변형제를 회수하는 공정이 제공되며, 상기 공정은 첫번째 분리 지역에서 상기 P(AS) 재순환 혼합물을 분리하여 메탄올과 재순환 공급원료 혼합물을 수득하는 단계를 포함하고(또는 임의로는, "필수적으로 구성되며" 또는 "구성되며"), 상기 재순환 공급원료 혼합물은 상기 POC와 상기 변형제 화합물을 포함한다.

발명의 상세한 설명

본 발명에서는, P(AS) 재순환 혼합물로부터 적어도 하나의 변형제 화합물과 적어도 하나의 POC를 회수하는 공정을 제공한다. P(AS) 재순환 혼합물은 메탄올과 적어도 하나의 변형제 화합물과 적어도 하나의 POC를 포함한다. P(AS) 재순환 혼합물은, P(AS) 반응 혼합물을 본 명세서에서 이하 기술되는 여러 다양한 공정에서 메탄올과 접촉시킬 때 수득된다. 본 발명에서 유용한 P(AS) 반응 혼합물은 본 기술분야에서 공지된 어떤 방법에 의해 생산될 수 있다. 본 발명에서 유용한 반응 혼합물의 예는 미국특허 3,919,177호, 4,038,261호, 4,038,262호, 4,116,947호, 4,282,347호, 4,350,810호에 의해 생산될 수 있으며, 전 명세서가 여기에 참고문헌으로 첨부되어 있다.

일반적으로, 본 발명에서 유용한 P(AS) 반응 혼합물은, 할로겐화 방향족 화합물, 적어도 하나의 POC, 적어도 하나의 황 공급원, 적어도 하나의 염기, 적어도 하나의 변형제 화합물을 고분자량의 P(AS)를 생산하기 위한 중합반응 조건하에서 접촉시킴으로써 생산된다. 고분자량의 P(AS) 생산에 변형제 화합물을 사용함이 미국특허 5,334,701호에 개시되어 있으며, 여기에 참고문헌으로 첨부되어 있다.

여기에 사용된 용어 "고분자량" 또는 "고분자량 P(AS)"는 모든 P(AS) 분자가 충분히 분자량이 높아서 상업적으로 바람직하고 비경화 상태에서 사용가능함을 의미한다. 일반적으로, 고분자량 P(AS)의 용융 유동은 약 3000g/10분 미만이다. 여기에 사용된 용어 "저분자량" 또는 "저분자량 P(AS)"는 모든 P(AS) 분자들이 분자량이 너무 작아서 상업적으로 바람직하지 않고 따라서 비경화 상태에서 사용 불가능함을 의미한다. 일반적으로, 저분자량 P(AS)의 용융 유동은 약 3000g/10분 초과이다.

본 발명에서 유용한 반응 혼합물을 생산하기 위해 적당한 할로겐화 방향족

화합물은 화학식 $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ 로 나타낼 수 있는데, 여기에서 X는 할로젠이고, 및 R은 수소, 할로젠, 및 약 6-24개의 탄소원자를 가진 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 아릴알킬 라디칼로 구성되는 그룹으로부터 선택된다. 대표적인 할로겐화 방향족 화합물은, 이에 한정되지는 않지만, p-디클로로벤젠(DCB), p-디브로모벤젠, p-디이오도벤젠, 1-클로로-4-브로모벤젠, 1-클로로-4-이오도벤젠, 1-브로모-4-이오도벤젠, 2,5-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로-p-자일렌, 1-에틸-4-이소프로필-2,5-디브로모벤젠, 1,2,4,5-테트라메틸-3,6-디클로로벤젠, 1-부틸-4-시클로헥실-2,5-디브로모벤젠, 1-헥실-3-도데실-2,5-디클로로벤젠, 1-옥타데실-2,4-디이오도벤젠, 1-클로로-2-페닐-4-브로모벤젠, 1,4-디이오도-2-p-톨리벤젠, 1,4-디브로모-2-벤질벤젠, 1-옥틸-4-(3-메틸시클로페닐)-2,5-디클로로벤젠과 그의 혼합물을 포함한다. 반응 화합물의 생산에 바람직한 할로겐화 방향족 화합물은, 유용성과 사용의 편리성, 높은 중합 생산성으로 인해 DCB이다.

적어도 하나의 POC가 반응 혼합물을 생산하는데 이용된다. 대표적인 POCs는, 이에 한정되지는 않지만, 분자당 약 1-10 탄소원자를 가진 시클로 또는 아시클로 유기아미드를 포함한다. 대표적인 POC는 포름아미드, 아세트아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸-아세트아미드, N-에틸프로피온아미드, N,N-디프로필부틸아미드, 2-피롤리딘, N-메틸-2-피롤리딘(NMP), ϵ -카프로락탐, N-메틸- ϵ -카프로락탐, N,N'-에틸렌디-2-피롤리딘, 헥사메틸포스포르아미드, 테트라메틸우레아, 및 그들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된다. 반응 혼합물의 생산에 사용되는 바람직한 POC는 유용성과 사용의 편리성으로 인해 NMP이다.

황의 적절한 공급이 반응 혼합물을 생산하는데 사용될 수 있다. 대표적인 황 공급원은 티오설페이트, 치환되거나 치환되지 않은 티오우레아, 시클릭 또는 아시클릭 티오아미드, 티오카르바메이트, 티오카르보네이트, 트리티오카르보네이트; 메르캅탄, 메르캅티드와 황화물, 수소황화물, 인산오황화물, 탄소이황화물과 탄소산황화물, 알칼리 금속 황화물과 이황화물로부터 선택되는 유기황 함유 화합물 및 그들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된다. 일반적으로 나트륨, 칼륨, 리튬, 루비듐 및 세슘으로 구성되는 그룹에서 선택되는 알칼리 금속 이황화물을 황 공급원으로 사용하는 것이 유용성과 사용의 편리성으로 인해 바람직하다. 바람직한 알칼리 금속 이황화물은 유용성과 낮은 가격으로 인해 나트륨 이황화물(NaSH)이다.

반응 혼합물을 생산하기 위한 적절한 염기는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화루비듐, 수산화세슘과 그들의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택되는 알칼리 금속 수산화물이다. 원한다면, 염기는 물과 대응하는 산소와의 반응으로 그 자리에서(in-situ) 생산될 수 있다. 바람직한 염기는 그 유용성과 사용의 편리성으로 인해 수산화나트륨(NaOH)이다.

적어도 하나의 변형제 화합물이 반응 혼합물을 생산하는 데 사용된다. 변형제 화합물은 알칼리 금속 카르복실레이트, POC에서 용해되는 알칼리 금속 할라이드, 물 및 그들의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택된다.

알칼리 금속 카르복실레이트 변형제 화합물은 식 $\text{R}' - \text{COOM}$ 으로 표시되는데, 여기서 변형제 화합물의 R' 는 1 내지 약 20개의 탄소원자를 갖는 히드록아르빌 라디칼이고, 알킬, 시클로알킬, 및 아릴과 알킬아릴, 알킬시클로알킬, 시클로알킬알킬, 아릴알킬, 아릴시클로알킬, 알킬아릴알킬, 알킬시클로알킬알킬과 같은 그들의 배합물로 구성되는 그룹에서 선택되며, M은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐과 세슘으로 구성되는 그룹에서 선택되는 알칼리 금속이다. 바람직하게는, 보다 효율적인 중합반응을 하기 위해서, R^3 은 1 내지 약 6개의 탄소원자를 갖는 알킬 라디칼이거나 페닐 라디칼이고, M은 리튬 또는 나트륨이다. 원한다면, 알칼리 금속 카르복실레이트 변형제 화합물을 수화물 또는 수중 용액이나 분산액으로서 사용할 수 있다. 원한다면, 알칼리 금속 카르복실레이트 변형제 화합물은 대응하는 카르복실산과 알칼리 금속 수산화물 또는 탄산염의 반응에 의해 그 자리에서 생산될 수 있다.

반응 혼합물을 생산하는데 사용될 수 있는 적절한 알칼리 금속 카르복실레이트 변형제 화합물은 리튬 아세테이트, 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 리튬 프로피오네이트, 나트륨 프로피오네이트, 리튬 2-메틸프로피오네이트, 루비듐 부틸레이트, 리튬 바레레이트(valerate), 나트륨 바레레이트, 세슘 헥사노에이트, 리튬 헵타노에이트, 리튬 2-메틸옥타노에이트, 칼륨 도데카노에이트, 루비듐 4-에틸테트라데카노에이트, 나트륨 옥타데카노에이트, 나트륨 헤네이코사노에이트, 리튬 시클로헥사카르복실레이트, 세슘 시클로도데칸카르복실레이트, 나트륨 3-메틸-시클로펜탄카르복실레이트, 칼륨 시클로헥실아세테이트, 칼륨 벤조에이트, 리튬 벤조에이트, 나트륨 벤조에이트, 칼륨m-톨루에이트, 리튬 페닐-아세테이트, 나트륨 4-페닐시클로헥산카르복실레이트, 칼륨 p-톨릴아세테이트, 리튬 4-에틸시클로헥실아세테이트, 및 그들의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택된다. 본 발명에서 사용되는 바람직한 알칼리 금속 카르복실레이트 변형제 화합물은 유용성, 낮은 가격과 효과로 인해 나트륨 아세테이트(NaOAc)이다.

본 발명에서 유용한 알칼리 금속 할라이드 변형제 화합물은 POC에 용해되거나 POC와 다른 변형제 화합물의 혼합물에서 용해될 수 있는 것이다. 예를 들면, 리튬 클로라이드는 어떤 POCs, 예를 들면 NMP에서 용해되므로 변형제 화합물로 유용할 수 있다.

중합반응의 종결부에서 반응 혼합물은 고분자량의 P(AS), 저분자량의 P(AS), 고리형 또는 선형 P(AS) 올리고머, 적어도 하나의 POC, 적어도 하나의 변형제 화합물, 알칼리 금속 부산물, 및 물로 구성된다. 반응 혼합물은 반응온도에서 실질적으로 액체 형태이다. 알칼리 금속 할라이드 부산물은 침전물로 존재한다.

첫번째 분리 지역은 반응 혼합물을 분리하기 위해 본 분야의 공지된 임의 수단들로 구성된다. 바람직하게는, 분별칼럼이 충분한 온도와 압력에서 사용되어 실질적으로 모든 메탄올은 하나의 스트림에서 회수되도록 하고, 재순환 공급원료 혼합물은 다른 스트림에서 회수되도록 한다. 메탄올과 재순환 공급원료 혼합물 모두 다시 사용될 수 있다.

실질적으로 재순환 혼합물로부터 모든 메탄올을 제거하면 변형제 화합물은 침전될 수 있다. 예를 들면, 나트륨 아세테이트는 NMP에서 상당히 용해되지 않으므로, 나트륨 아세테이트는 메탄올이 제거되면 침전될 수 있다. 바람직하게는 분리는 변형제 화합물이 물과 POC와 용액을 형성할 수 있도록 물의 존재하에서 수행된다. 일반적으로 변형제 화합물 몰당 약 2 - 약 10몰의 물이 첨가되어 충분히 용액을 형성한다. 바람직하게는 변형제 화합물 몰당 약 3 - 약 8몰의 물이 첨가되고, 가장 바람직하게는 변형제 화합물 몰당 4 - 6 몰의 물이 첨가되어 충분히 용액을 형성한다.

본 발명의 첫번째 실시예에서는 메탄올과, 고분자량의 P(AS), 저분자량의 P(AS), 고리형과 선형 P(AS) 올리고머, 적어도 하나의 POC, 적어도 하나의 변형제 화합물 및 알칼리 금속 할라이드 부산물로 구성된 냉각공정 반응 혼합물을 접촉시켜 P(AS) 재순환 혼합물을 생성하는 공정을 제공한다. 냉각공정에서는 반응 혼합물이 약 240 °C 이하, 바람직하게는 100 °C - 240 °C 범위의 온도까지 냉각된다. 냉각 회수 공정은 미국특허 Nos. 4,414,729호와 5,128,445호에 개시되어 있다.

첫번째 실시예의 첫단계는 냉각공정 반응 혼합물과 메탄올을 접촉시켜 냉각공정 메탄올 풍부 혼합물을 생성하는 것이다. 메탄올은 대부분의 POC와 변형제 화합물을 냉각공정 반응 혼합물로부터 제거하는 데 사용되어야 한다.

일반적으로, 냉각공정 반응 혼합물을 대부분의 변형제 화합물과 POC를 제거하기에 충분한 온도에서 메탄올과 접촉시킨다. 바람직하게는 냉각공정 반응 혼합물을 약 20 °C 내지 약 50 °C의 범위의 온도에서 메탄올과 접촉시킨다. 이 온도 범위에서 메탄올의 손실이 최소화된다. 일반적으로 P(AS)의 파운드당 약 1.5 내지 15 파운드의 메탄올이 변형제 화합물과 POC를 회수하기 위해 사용된다. 바람직하게는 P(AS) 파운드당 약 7 내지 11 파운드의 메탄올이 사용되고 가장 바람직하게는 P(AS) 파운드당 약 8 내지 10 파운드의 메탄올이 사용된다. 바람직한 범위는 변형제 화합물과 POC를 냉각공정 반응 혼합물로부터 충분히 및 경제적으로 제거할 수 있도록 설정한다.

일반적으로, 냉각공정 반응 혼합물을 메탄올과 충분한 시간 동안 접촉시켜 대부분의 변형제 화합물과 POC를 충분히 제거한다. 바람직하게는 냉각공정 반응 혼합물을 적어도 3회 반복하여 메탄올과 접촉시킨다. 본 분야의 공지된 어떤 방법에 의해 냉각공정 반응 혼합물을 메탄올과 접촉시킬 수 있다. 예를 들면, 향류(counter-current) 세척기술이 사용될 수 있다. 향류 세척에서 냉각공정 반응 혼합물은 한 방향으로 흐르고, 메탄올은 반대방향으로 흐른다.

본 발명의 첫번째 실시예의 두번째 단계는 고분자량의 P(AS) 생성물, 재순환 혼합물, 및 임의적으로 저분자량의 P(AS) 스트림을 생산하기 위해 냉각공정 메탄올 풍부 혼합물을 분리하는 것이 포함된다. 재순환 혼합물에는 메탄올, POC와 변형제 화합물이 포함되어 있다. 저분자량 P(AS) 스트림에는 저분자량 P(AS)와 고리형과 선형 P(AS) 올리고머가 포함되어 있다.

분리는 본 분야의 공지된 어떤 공정에 의해 수행될 수 있다. 예를 들면, 그러한 공정들에는, 이에 한정되지는 않지만, 스크리닝, 원심분리, 및 여과과정이 포함된다.

고분자량 P(AS) 생성물을 물과 접촉시켜 물 세척된 고분자량 P(AS) 생성물과 알칼리 금속 할라이드 부산물 스트림을 생성한다. 알칼리 금속 할라이드 부산물 스트림에는 물, 메탄올, 및 알칼리 금속 할라이드 부산물이 포함되어 있다. 다음으로 본 분야의 공지된 어떤 공정에 의해 물 세척된 고분자량의 P(AS) 생성물과 알칼리 금속 할라이드 부산물을 분리한다. 예를 들면, 그러한 공정에는, 이에 한정되지는 않지만, 원심분리와 여과과정이 포함된다.

다양한 첨가물을 본 발명에서 수득한 고분자량 P(AS) 생성물과 혼합할 수 있다. 일반적 첨가제에는, 이에 한정되지는 않지만, 무기 충전제(예를 들면, 유리섬유, 탄소섬유, 산화티타늄, 탄산칼슘 등), 산화방지제, 열안정화제, 자외선 흡수제, 착색제, 및 그들의 혼합물이 포함된다.

필요에 따라, 예를 들어, 폴리아미드, 폴리설펜, 폴리카르보네이트, 폴리에테르 설펜, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에티렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에테르 에스테르 엘라스토머, 및 폴리에테르 아미드 엘라스토머와 같은 다른 중합체들도 또한 첨가할 수 있다.

원한다면, 개선된 특성과 높은 열적 안정성과 좋은 내약품성을 갖는 경화된 생성물을 제공하기 위해 또한 고분자량 P(AS) 생성물을 약 480 °C에 이르는 온도에서 가열하여 경화시킬 수도 있다.

재순환 혼합물을 이어서 전술된 바와 같이 첫번째 분리 지역에서 분리한다.

알칼리 금속 할라이드 부산물 스트림을 두번째 분리 지역에서 분리하여 메탄올과 염수) 스트림을 생성할 수 있는데, 염수 스트림은 물과 알칼리 금속 할라이드 부산물을 포함한다. 두번째 분리 지역은 알칼리 금속 할라이드 부산물 스트림을 분리하기 위해 본 분야에서 공지된 다른 수단을 포함할 수 있다. 바람직하게는 분별칼럼을 충분한 온도와 압력에서 이용하여 메탄올을 한 스트림에서 회수하고 염수를 다른 스트림에서 회수한다. 메탄올은 재사용될 수 있다.

본 발명의 두번째 실시예에서는, 상기 P(AS) 재순환 혼합물을 생산하는 다른 공정을 제공한다. 두번째 실시예의 첫번째 단계에서는 냉각공정 POC - 풍부 혼합물을 생성하기 위해 냉각공정 반응 혼합물을 적어도 하나의 POC와 충분한 온도에서 접촉시켜 저분자량의 P(AS)와 고리형과 선형 올리고머 모두를 실질적으로 용해하는 것이 포함된다.

POC는 본 명세서에서 전술된 어떠한 POC이어도 되며, 바람직하게는 그 유용성과 사용의 편리성으로 인해 NMP이다. 일반적으로 POC는 약 100°C 내지 약 200°C의 범위의 온도에서, 바람직하게는 POC는 약 135°C 내지 200°C에서, 가장 바람직하게는 150°C 내지 175°C에서 존재한다. 약 135°C 미만의 온도에서, POC내의 저분자량 P(AS)의 용해도는 상당히 더 낮다. NMP가 POC로 사용된다면 약 200°C 초과와 온도에서는 NMP의 증기압 때문에 접촉이 압력관에서 수행될 것이 요구된다. 반응 혼합물과 POC의 접촉온도가 높아질수록, 반응 혼합물로부터 제거가능한 저분자량 P(AS)와 선형과 고리형 올리고머의 양은 더 많아진다.

바람직하게는, 충분한 POC를 접촉하는 동안 첨가하여, 저분자량의 P(AS)와 선형과 고리형 올리고머를 충분히 용해하는 POC - 풍부 혼합물을 생성할 수 있다. 이것은 실질적으로 모든 저분자량 P(AS)와 선형과 고리형 올리고머를 냉각공정 반응 혼합물로부터 제거하게 하고, 따라서 더 높은 순도의 고분자량 P(AS) 생성물을 생성하게 한다. 바람직하게는 충분한 제거를 위해 P(AS) 몰당 약 2 내지 약 7몰의 POC를 첨가한다. 가장 바람직하게는 P(AS)몰당 3 내지 6 몰의 POC가 사용된다.

일반적으로, 실질적으로 모든 저분자량 P(AS)와 고리형과 선형 올리고머를 용해하기에 충분한 온도에서 냉각공정 반응 혼합물을 POC와 접촉시킨다. 저분자량 P(AS)와 선형과 고리형 올리고머를 더 제거하기 위해 냉각공정 반응 혼합물을 POC와 여러번 접촉시킬 수 있다.

냉각공정 반응 혼합물과 POC 사이의 접촉시간은 실질적으로 모든 저분자량 P(AS)와 고리형과 선형 올리고머를 용해시키기에 충분하여야 한다. 1분 정도의 짧은 접촉시간으로 저분자량 P(AS)와 선형과 고리형 올리고머를 냉각공정 반응 혼합물로부터 제거하기에 충분할 수 있다.

두번째 실시예의 두번째 단계에서는 냉각공정 고체 스트림과 냉각공정 액체 스트림을 생성하기 위해 냉각공정 POC - 풍부 혼합물을 분리하는 것이 포함된다. 냉각공정 고체 스트림은 실질적으로 고체 형태이며, 고분자량 P(AS), POC, 변형제 화합물과 알칼리 금속 할라이드 부산물로 구성된다. 고분자량 P(AS)는 실질적으로는 과립 형태이다. 냉각공정 액체 스트림은 실질적으로 액체 형태이며, POC, 변형제 화합물, 및 실질적으로 모든 저분자량 P(AS)와 고리형과 선형 P(AS) 올리고머로 구성된다. 저분자량 P(AS)는 미세한 고체 형태이다.

분리는 POC가 냉각공정 반응 혼합물과 접촉하는 온도와 비슷한 온도에서 완수되어야 한다. 냉각공정 POC - 풍부 혼합물이 냉각되면 저분자량 P(AS)와 선형과 고리형 올리고머가 고분자량 P(AS) 생성물상에 침전될 수 있고, 따라서 제거효율이 감소한다. 이 분리는 본 분야에서 공지된 임의의 공정에 의해 수행될 수 있다. 예를 들면, 스크리닝이 사용될 수 있다.

두번째 실시예의 세번째 단계는 냉각공정 메탄올 - 풍부 P(AS) 생성 혼합물을 생성하기 위해 냉각공정 고체 스트림을 메탄올과 접촉시키는 것으로 구성된다. 대부분의 POC와 변형제 화합물을 냉각공정 고체 스트림으로부터 제거하기 위해 메탄올을 사용하여야 한다.

일반적으로, 냉각공정 고체 스트림은 대부분의 변형제 화합물과 POC를 제거하기에 충분한 온도에서 메탄올과 접촉된다. 바람직하게는, 냉각공정 고체 스트림은 약 20 내지 약 50°C 범위의 온도에서 메탄올과 접촉된다. 이러한 온도 범위에서, 메탄올의 손실이 최소화된다. 일반적으로, P(AS) 파운드당 약 1.5 내지 약 15 파운드의 메탄올이 변형제 화합물과 POC의 회수에 사용된다. 바람직하게는, P(AS) 파운드당 약 7 내지 약 11 파운드의 메탄올이 사용되고, 가장 바람직하게는 P(AS) 파운드당 8 내지 10 파운드의 메탄올이 사용된다. 바람직한 범위는 냉각공정 고체 스트림으로부터 변형제 화합물과 POC를 적당히 경제적으로 제거하도록 설정된다.

일반적으로, 냉각공정 고체 스트림을 메탄올과 충분한 회수로 접촉시켜 대부분의 변형제 화합물과 POC를 충분히 제거한다. 바람직하게는, 냉각공정 고체 스트림을 적어도 3회 반복하여 메탄올과 접촉시킨다. 본 분야에서 공지된 어떠한 방법에 의해서도 냉각 공정 고체 스트림을 메탄올과 접촉시킬 수 있다. 예를 들면, 향류 세척 기술이 사용될 수 있다. 향류 세척에서, 냉각공정 고체 스트림은 한 방향으로 흐르고, 메탄올은 반대 방향으로 흐른다.

두번째 실시예의 네번째 단계는 고분자량 P(AS) 생성물과 재순환 혼합물을 생성하기 위해 냉각공정 메탄올 - 풍부 P(AS) 생성 혼합물을 분리하는 것으로 구성된다. 재순환 혼합물은 메탄올, POC, 및 변형제 화합물로 구성된다.

본 명세서에서 전술된 바와 같이 첫번째 분리 지역에서 재순환 혼합물을 분리할 수 있다.

고분자량 P(AS) 생성물을 물과 접촉시켜 물 세척된 고분자량 P(AS)와 알칼리 금속 할라이드 부산물 스트림을 생성할 수 있다. 본 명세서에서 전술된 바와 같이 알칼리 금속 할라이드 부산물 스트림을 두번째 분리 지역에서 처리할 수 있다.

본 발명의 세번째 실시예에서, P(AS) 재순환 혼합물을 생성하는 다른 공정이 제공된다. 세번째 실시예의 첫번째 단계는 냉각공정 액체 스트림을 메탄올과 접촉시켜 냉각공정 메탄올 - 풍부 저분자량 P(AS) 혼합물을 생성하는 것으로 구성된다. 냉각공정 고체 스트림을 메탄올과 접촉시킬 때 사용된 것과 동일한 조건이 사용된다.

세번째 실시예의 두번째 단계는 저분자량 P(AS) 생성물과 P(AS) 재순환 혼합물을 얻기 위해 냉각공정 메탄올 - 풍부 저분자량 P(AS) 혼합물을 분리하는 것으로 구성된다. P(AS) 재순환 혼합물은 메탄올, POC, 및 변형제 화합물로 구성된다. 저분자량 P(AS) 생성물은 저분자량 P(AS)와 고리형과 선형 P(AS) 올리고머로 구성된다. 분리는 본 분야에서 공지된 어떠한 공정에 의해서도 수행될 수 있다. 예를 들면, 그러한 공정들은, 이에 한정되지는 않지만, 원심분리와 여과과정을 포함한다.

본 명세서에서 전술된 바와 같이 첫번째 분리 지역에서 재순환 혼합물을 분리할 수 있다.

저분자량 P(AS) 생성물을 물과 접촉시켜 물 세척된 저분자량 P(AS) 생성물과 알칼리 금속 할라이드 부산물 스트림을 생성할 수 있다. 본 명세서에서 전술한 바와 같이 알칼리 금속 할라이드 부산물 스트림을 두번째 분리 지역에서 처리할 수 있다.

본 발명의 네번째 실시예에서는 플래쉬공정 혼합물을 메탄올과 접촉시킨 것으로부터 P(AS) 재순환 혼합물을 생성하는 다른 공정을 제공한다. 플래쉬 회수 공정에서, 반응 혼합물은 대부분의 POC를 제거하기 위해 낮은 증기압을 필요로 한다. 원한다면, POC를 농축후의 다음 중합반응을 위해 재순환시킬 수 있다. 플래쉬 회수후에, 고분자량 P(AS) 재순환 혼합물, 저분자량 P(AS) 재순환 혼합물, 고리형과 선형 올리고머, 알칼리 금속 할라이드 부산물, 변형제 화합물, 및 POC로 구성되는 플래쉬공정 반응 혼합물을 생산한다.

플래쉬 회수 공정동안 적용되는 조건은 상당히 가변적이나 바람직하게는 감소된 압력을 적용한다. 일반적으로, 플래쉬 회수 공정내의 압력은 약 30% 내지 약 90%의 POC를 증발시키기에 충분하여야 하며, 전형적으로 대략 200 psig의 압력 감소가 요구된다. 일반적으로 압력은 1 psig보다 낮지 않지만 0.05 psig만큼의 낮은 압력도 적용될 수 있다. 반응기에서 반응 혼합물의 온도는 통상 약 200°C 내지 325°C의 범위이다. 압력감소 이후의 플래쉬 회수관의 온도는 일반적으로 플래쉬 회수관내의 압력에 따라 약 90°C 내지 약 200°C 범위이다.

P(AS)의 플래쉬 회수의 다양한 방법은 미국특허 No. 3,478,000와 3,956,060를 포함하여 본 분야에서 공지되어 있다.

네번째 실시예의 첫번째 단계는 플래쉬공정 반응 혼합물을 메탄올과 접촉시켜 플래쉬공정 메탄올 - 풍부 혼합물을 생성하는 것으로 구성된다. 플래쉬공정 반응 혼합물과 메탄올을 접촉시키는 과정은 냉각공정 반응 혼합물에서 전술한 바와 같다.

세번째 실시예의 두번째 단계는 플래쉬공정 메탄올 - 풍부 혼합물을 분리하여 P(AS) 생성물과 재순환 혼합물을 생성하는 것으로 구성된다. 재순환 혼합물은 메탄올, POC, 및 변형제 화합물로 구성된다. P(AS) 생성물은 고분자량 P(AS), 저분자량 P(AS), 고리형과 선형 P(AS) 올리고머로 구성된다. 분리는 본 분야에서 공지된 어떠한 공정에 의해서도 수행될 수 있다. 예를 들어 그러한 공정들은, 이에 한정되지는 않지만, 원심분리와 여과과정을 포함한다.

본 명세서에서 전술한 바와 같이 첫번째 분리 지역에서 재순환 혼합물을 분리할 수 있다.

P(AS) 생성물을 물과 접촉시켜 물 세척된 P(AS) 생성물과 알칼리 금속 할라이드 부산물 스트림을 얻을 수 있다. 본 명세서에서 전술된 바와 같이 두번째 분리 지역에서 알칼리 금속 할라이드 부산물 스트림을 처리할 수 있다.

본 발명의 다섯번째 실시예에서는 플래쉬공정 반응 혼합물로부터 P(AS) 재순환 혼합물을 생성하는 다른 공정을 제공한다. 다섯번째 실시예의 첫번째 단계는 플래쉬공정 POC - 풍부 혼합물을 얻기 위해 대부분의 저분자량 P(AS)와 고리형과 선형 올리고머를 용해하기에 충분한 온도에서 플래쉬공정 반응 혼합물을 적어도 하나의 POC와 접촉시키는 것으로 구성된다. 플래쉬공정 반응 혼합물을 냉각공정 반응 혼합물에서 전술한 바와 같은 방법으로 POC와 접촉시킨다.

다섯번째 실시예의 두번째 단계는 플래쉬공정 POC - 풍부 혼합물을 분리하여 플래쉬공정 고체 스트림과 플래쉬공정 액체 스트림을 생성하는 것으로 구성된다. 플래쉬공정 고체 스트림은 실질적으로 고체 형태이고, 불용성 P(AS), POC, 변형제 화합물, 및 알칼리 금속 할라이드 부산물로 구성된다. 플래쉬공정 액체 스트림은 실질적으로 액체 형태이고, 가용성 P(AS)와 POC로 구성된다. 분리는 본 분야에서 공지된 어떤 공정에 의해서도 수행될 수 있다. 예를 들어 그러한 공정들은, 이에 한정되지는 않지만, 원심분리와 여과과정을 포함할 수 있다.

다섯번째 실시예의 세번째 단계는 플래쉬공정 고체 스트림을 메탄올과 접촉시켜 플래쉬공정 메탄올 - 풍부 P(AS) 생성 혼합물을 생성하는 것으로 구성된다. 플래쉬 고체 스트림을 냉각공정 고체 스트림에서 전술한 바와 동일한 방법에 의해 메탄올과 접촉시킨다.

다섯번째 실시예의 네번째 단계는 플래쉬공정 메탄올-풍부 P(AS) 생성 혼합물을 분리하여 고분자량 P(AS) 생성물과 재순환 혼합물을 생성하는 것으로 구성된다. 재순환 혼합물은 메탄올, POC, 및 변형제 화합물로 구성된다. 분리는 본 분야에서 공지된 어떤 공정에 의해서도 수행될 수 있다. 예를 들어 그러한 공정들은 이에 한정되지는 않지만 원심분리와 여과과정을 포함한다.

재순환 혼합물을 본 명세서에서 전술한 바와 같이 첫번째 분리 지역에서 분리할 수 있다.

고분자량 P(AS) 생성물을 물과 접촉시켜 물 세척된 고분자량 P(AS) 생성물과 알칼리 금속 할라이드 부산물 스트림을 생성할 수 있다. 알칼리 금속 할라이드 부산물 스트림을 본 명세서에서 전술한 바와 같이 두번째 분리 지역에서 처리할 수 있다.

실시예

실시예 1

다음의 실시예는 분류에 의해 메탄올을 NMP로부터 분리할 수 있음을 보여준다.

75 그램의 메탄올과 75 그램의 NMP(피셔(Fisher) 정제 등급)를 250 밀리리터 비등 칩을 함유한 둥근바닥 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 진공 자켓 분별 칼럼에 달았다. 가열 맨틀을 사용하여 둥근바닥 플라스크를 가열하였다. 진공 자켓 분별칼럼은 내부의 환류에 의해 서서히 가열되었다. 증기가 응축기를 통해 흐르기 시작했고 수납기(receiver)로 흘러 오버헤드 액체 스트림이 생성되었다. 둥근바닥 플라스크를 더 가열하여 분별칼럼의 온도가 증가할 때까지 증기의 유동은 느려졌다. NMP의 끓는점에 이르자 오버헤드 액체 스트림의 유동이 다시 시작되었다. 그 다음으로 진공자켓 분별칼럼을 실온까지 냉각시켰다. 그 후, 둥근바닥 플라스크의 가열을 중지하였다.

오버헤드 액체 스트림의 분획을 작은 바이알에 모았다. 이들 분획들과 둥근바닥 플라스크에 남은 액체 샘플을 가스크로마토그래피로 분석하였다. 분획들의 분석에 의하면 수집된 오버헤드 액체 스트림의 99.547 중량%가 메탄올이었고 0.453 중량%가 NMP이었다. 둥근바닥 플라스크내의 액체 샘플을 분석하여 100% NMP임을 발견하였다.

따라서, 메탄올을 NMP로부터 효율적으로 제거할 수 있다.

실시예 2

본 실시예는 재순환 혼합물을 분리하여 메탄올과 재순환 공급원료 혼합물을 생성하는 것을 보여준다.

78.03 중량%의 NMP, 15.90 중량%의 메탄올, 및 6.07 중량%의 나트륨 아세테이트를 함유한 재순환 혼합물을 실험실용 연속 증류 케틀에 504.20 cm³/hr의 연속적인 속도로 공급하였다. 케틀 온도가 약 210°C가 되어 재순환 혼합물이 환류를 시작하고 전 칼럼의 온도가 약 66 - 208°C가 될 때까지 케틀을 가열하였다. 메탄올 스트림을 오버헤드 스플리터를 통해 회수하였고 오버헤드 응축기로 보낸 뒤, 오버헤드 수납기로 보냈다. 오버헤드 스플리터를 0.2분간 수집하고 5초간 오버헤드 수납기로 방출하도록 설정하였다. 재순환 공급원료 혼합물을 87.40 cm³/hr의 속도로 케틀로부터 공급하였다. 약 1시간 후, 메탄올 스트림과 케틀의 바닥의 재순환 공급원료 혼합물로부터 샘플들을 수집하였다.

재순환 공급원료와 메탄올 스트림을 가스크로마토그래피로 분석하였다. 재순환 공급원료 혼합물은 99.50 중량%의 NMP, 0.29 중량%의 메탄올, 및 0.21 중량%의 다른 화합물을 함유하였다. 메탄올 스트림은 99.73 중량%의 메탄올, 0.08 중량%의 NMP, 및 0.19 중량%의 다른 화합물을 함유하였다.

실험하는 동안, 나트륨 아세테이트가 증류 케틀의 바닥과 칼럼에 축적된다는 것이 시각적으로 관찰되었다.

본 실시예는 메탄올을 나트륨 아세테이트와 NMP로부터 효율적으로 제거할 수 있음을 보여준다.

실시예 3

본 실시예는 물을 재순환 혼합물에 첨가하여 증류 케틀의 바닥에 나트륨 아세테이트의 축적을 방지하도록 도울 수 있다는 것을 증명한다.

실시예 2에서 개시된 것과 동일한 과정을 이용하되, 14.60 중량%의 메탄올, 72.00 중량%의 NMP, 4.60 중량%의 나트륨 아세테이트, 및 8.8 중량%의 물을 함유한 재순환 혼합물을 사용하였다. 케틀 온도를 약 190 - 198°C로 하고, 오버헤드 칼럼의 온도를 약 68 - 102°C로 하였다. 오버헤드 스플리터는 0.3분간 수집하고 5초간 오버헤드 수납기로 방출하도록 설정하였다.

메탄올 스트림과 재순환 공급원료 혼합물의 샘플들을 증류 8.66시간 후에 수거하여 가스크로마토그래피로 분석하였다. 재순환 공급원료 혼합물은 97.53 중량%의 NMP, 0.00 중량%의 메탄올, 1.63 중량%의 물, 및 0.16 중량%의 다른 화합물을 함유하였다. 메탄올 스트림은 97.36 중량%의 메탄올, 0.03 중량%의 NMP, 2.60 중량%의 물, 및 0.02 중량%의 다른 화합물을 함유하였다. 무시할 수 있을 정도의 나트륨 아세테이트의 침전이 증류 케틀의 바닥에서 관찰되었다. 재순환 공급원료 혼합물내의 나트륨 아세테이트의 양을 결정하기 위해 이온 크로마토그래프를 이용하였다. 0.69 중량%의 나트륨 아세테이트가 발견되었다.

본 실험은 물을 재순환 혼합물에 첨가하는 것이 실질적으로 증류 케틀의 바닥에 나트륨 아세테이트의 침전을 방지한다는 것을 보여준다. 증류가 충분히 긴 시간 동안 연속되지 않았기 때문에 나트륨 아세테이트에 대한 정확한 질량 균형(mass balance)은 본 실험에서 얻지 못했다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

P(AS) 재순환 혼합물로부터 적어도 하나의 극성 유기 화합물(POC)과 적어도 하나의 변형제를 회수하는 방법으로서, 상기 방법은 첫번째 분리 지역에서 상기의 P(AS) 재순환 혼합물을 분리하여 메탄올과 재순환 공급원료 혼합물을 얻는 단계를 포함하고; 상기 P(AS) 재순환 혼합물은 적어도 하나의 변형제 화합물, 적어도 하나의 극성 유기 화합물, 및 메탄올로 구성되며; 상기의 재순환 공급원료 혼합물은 상기 극성 유기 화합물과 상기 변형제 화합물로 구성되는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 P(AS) 재순환 혼합물은,

1) 냉각공정 반응 혼합물을 메탄올과 접촉시켜 냉각공정 메탄올 - 풍부 혼합물을 생성하고(여기에서, 상기 냉각공정 반응 혼합물은 고분자량의 폴리(아릴렌 설파이드), 저분자량의 폴리(아릴렌 설파이드), 고리형과 선형 폴리(아릴렌 설파이드) 올리고머, 적어도 하나의 극성 유기 화합물, 적어도 하나의 변형제 화합물, 및 알칼리 금속 할라이드 부산물로 구성된다);

2) 상기 냉각공정 메탄올 - 풍부 혼합물을 분리하여 고분자량의 폴리(아릴렌 설파이드) 생성물, 및 상기 P(AS) 재순환 혼합물을 생성하는(여기에서, 상기 P(AS) 재순환 혼합물은 메탄올, 상기 극성 유기 화합물로 구성된다) 단계로 구성되는 공정에 의해 생산되는 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 저분자량의 폴리(아릴렌 설파이드) 스트림이 또한 단계 2)에서 수득되고, 상기 저분자량의 폴리(아릴렌 설파이드) 스트림은 저분자량의 폴리(아릴렌 설파이드)와 고리형과 선형 폴리(아릴렌 설파이드) 올리고머로 구성되는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 P(AS) 재순환 혼합물이,

1) 고분자량의 폴리(아릴렌 설파이드), 저분자량의 폴리(아릴렌 설파이드), 고리형과 선형 폴리(아릴렌 설파이드) 올리고머, 적어도 하나의 POC, 적어도 하나의 변형제, 및 알칼리 금속 할라이드 부산물로 구성되는 냉각공정 반응 혼합물과 적어도 하나의 극성 유기 화합물을 실질적으로 상기의 모든 저분자량의 폴리(아릴렌 설파이드)와 고리형과 선형 올리고머를 용해시키기에 충분한 온도에서 접촉시켜 냉각공정 극성 유기 화합물 - 풍부 혼합물을 생성하고;

2)상기 냉각공정 극성 유기 화합물 - 풍부 혼합물을 분리하여 냉각공정 고체 스트림과 냉각공정 액체 스트림을 생성하며(여기에서, 상기 냉각공정 고체 스트림은 실질적으로 고체 형태이고, 상기 고분자량의 폴리(아릴렌 설파이드), 상기 극성 유기 화합물, 상기 변형제 화합물, 및 상기 알칼리 금속 할라이드 부산물로 구성되며; 상기 냉각공정 액체 스트림은 실질적으로 액체 형태이고, 실질적으로 상기 저분자량의 폴리(아릴렌 설파이드)와 고리형과 선형 폴리(아릴렌 설파이드) 올리고머, 상기 극성 유기 화합물, 및 상기 변형제 화합물 모두로 구성된다);

3)상기 냉각공정 고체 스트림을 메탄올과 접촉시켜 냉각공정 메탄올 - 풍부 폴리(아릴렌 설파이드) 생성물 혼합물을 생성한 다음;

4)상기 냉각공정 메탄올 - 풍부 폴리(아릴렌 설파이드) 생성물 혼합물을 분리하여 고분자량의 폴리(아릴렌 설파이드) 생성물과 상기 P(AS) 재순환 혼합물을 생성하는(여기에서, 상기 재순환 혼합물은 메탄올, 상기 극성 유기 화합물, 및 상기 변형제 화합물로 구성된다) 단계로 구성되는 공정에 의해 생성되는 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서,

1)상기 냉각공정 액체 스트림을 메탄올과 접촉시켜 냉각공정 메탄올 - 풍부 저분자량 폴리(아릴렌 설파이드) 혼합물을 생성하고;

2)상기 냉각공정 메탄올 - 풍부 저분자량 폴리(아릴렌 설파이드) 혼합물을 분리하여 저분자량의 폴리(아릴렌 설파이드) 생성물과 상기 P(AS) 재순환 혼합물을 생성하는 단계를 추가로 포함하고; 상기 P(AS) 재순환 혼합물은 메탄올, 상기 극성 유기 화합물, 및 상기 변형제 화합물로 구성되고; 상기 저분자량 폴리(아릴렌 설파이드) 생성물은 저분자량 폴리(아릴렌 설파이드)와 고리형과 선형 폴리(아릴렌 설파이드) 올리고머로 구성되는 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 P(AS) 재순환 혼합물이,

1)플래쉬공정 반응 혼합물을 메탄올과 접촉시켜 플래쉬공정 메탄올 - 풍부 혼합물을 생성하고(여기에서, 상기 플래쉬공정 반응 혼합물은 고분자량의 폴리(아릴렌 설파이드) 생성물, 저분자량의 폴리(아릴렌 설파이드), 고리형과 선형 폴리(아릴렌 설파이드) 올리고머, 적어도 하나의 POC, 적어도 하나의 변형제, 및 알칼리 금속 할라이드 부산물로 구성된다);

2)상기 플래쉬공정 메탄올 - 풍부 혼합물을 분리하여 폴리(아릴렌 설파이드) 생성물과 상기 P(AS) 재순환 혼합물을 생성하는(여기에서, 상기 폴리(아릴렌 설파이드) 생성물은 고분자량의 폴리(아릴렌 설파이드), 저분자량의 폴리(아릴렌 설파이드), 및 고리형과 선형 폴리(아릴렌 설파이드) 올리고머로 구성되며; 상기 P(AS) 재순환 혼합물은 메탄올, 상기 극성 유기 화합물, 및 상기 변형제 화합물로 구성된다) 단계로 구성되는 공정에 의해 생성되는 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 P(AS) 재순환 혼합물이,

- 1) 고분자량의 폴리(아릴렌 설파이드), 저분자량의 폴리(아릴렌 설파이드), 고리형과 선형 폴리(아릴렌 설파이드) 올리고머, 적어도 하나의 POC, 적어도 하나의 변형제, 및 알칼리 금속 할라이드 부산물로 구성되는 플래쉬공정 반응 혼합물과 적어도 하나의 극성 유기 화합물을 대부분의 상기 저분자량 폴리(아릴렌 설파이드)와 고리형과 선형 올리고머를 용해하기에 충분한 온도에서 접촉시켜 플래쉬공정 극성 유기 화합물 - 풍부 혼합물을 생성하고,
- 2) 상기 플래쉬공정 극성 유기 화합물 - 풍부 혼합물을 분리하여 플래쉬공정 고체 스트림과 플래쉬공정 액체 스트림을 생성하며(여기에서, 상기 플래쉬공정 고체 스트림은 실질적으로 고체 형태이고, 불용성의 폴리(아릴렌 설파이드), 상기 극성 유기 화합물, 상기 변형제 화합물, 및 상기 알칼리 금속 할라이드 부산물로 구성되고; 상기 플래쉬공정 액체 스트림은 실질적으로 액체 형태이고, 가용성 폴리(아릴렌 설파이드)와 상기 극성 유기 화합물로 구성된다);
- 3) 상기 플래쉬공정 고체 스트림을 메탄올과 접촉시켜 플래쉬공정 메탄올 - 풍부 폴리(아릴렌 설파이드) 생성물 혼합물을 생성한 다음;
- 4) 상기 플래쉬공정 메탄올 - 풍부 폴리(아릴렌 설파이드) 생성물 혼합물을 분리하여 고분자량의 폴리(아릴렌 설파이드) 생성물과 상기 P(AS) 재순환 혼합물을 생성하는(여기에서, 상기 P(AS) 재순환 혼합물은 메탄올, 상기 극성 유기 화합물, 및 상기 변형제 화합물로 구성된다) 단계로 구성되는 공정에 의해 생성되는 방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 플래쉬공정 액체 스트림을 폴리(아릴렌 설파이드) 중합공정으로 재순환시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.