

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08G 75/02

(45) 공고일자 1999년05월 15일

(11) 등록번호 10-0182327

(24) 등록일자 1998년12월 11일

(21) 출원번호	10-1992-0018268	(65) 공개번호	특 1993-0008025
(22) 출원일자	1992년10월06일	(43) 공개일자	1993년05월20일
(30) 우선권주장	773,377 1991년10월07일 미국(US)		
(73) 특허권자	휘립프스 피트로오리암 컴퍼니	제이 이미 휘립프스	
	미합중국 오크라호우마주 바아틀즈빌시		
(72) 발명자	존 프레드릭 가이벌		
	미합중국 오크라호우마주 바아틀즈빌시 마운틴 로오드 2600		
	존 에드워드 인다		
	미합중국 오크라호우마주 듀우이시 노오스 폰카 822		
(74) 대리인	차윤근, 차순영		

심사관 : 김홍균

(54) 폴리(페닐렌설파이드) 중합체의 제조 방법

요약

중합반응의 초기 부분동안에 존재하는 부산물인 물의 양을 제한함으로써 결과의 중합체의 분자량을 저하시키지 않고 PPS 중합동안에 반응물 농도를 증가시키기 위한 방법이 제공된다.

명세서

[발명의 명칭]

폴리(페닐렌 설파이드) 중합체의 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 폴리(페닐렌 설파이드)(이하 PPS)의 중합 방법에 관한 것이다.

경제적 효율을 얻기 위하여, 주어진 반응기로 부터 제조되는 PPS의 양을 최대화하는 방법이 요구된다. 반응기 부피 당 반응물 농도를 증가시키는 것은 PPS 제조를 최대화하기 위해 일견 타당한 것처럼 보이는 방법이다. 그러나, 사용되는 반응물의 농도가 극성 유기 화합물의 몰 당 황 공급원 약 0.36 몰을 초과한 후에는, PPS 수지의 분자량이 크게 감소한다.

PPS 수지의 분자량은 일반적으로 수지의 용융 유량(melt flow rate)과 관계가 있다. 미합중국 특허 제 3,354,129호(1967년 11월 21일)에 개시된 방식으로 제조된 것과 같이, 저분자량 범위의 페닐렌 설파이드 중합체의 특성을 결정하는데 특히 유용한 특정 유형의 용융 유량이 바로 압출량이다. 여기서 사용되는 용어 압출량은 5분의 예비 가열 시간 및 직경 0.0825±0.002 인치 및 길이 1.25±0.002 인치의 치수를 갖는 오리피스를 사용하는, ASTM D1238의 절차 B-자동 시간 유량 측정, 조건 316/0.345를 기준으로 한 용융 중합체에 대한 유량 측정을 의미한다. 낮은 값의 압출량은 고분자량 수지를 나타내고, 높은 값의 압출량은 저분자량 수지를 나타낸다.

충분히 고분자량인 PPS 수지를 유지하는 것은 사출 성형 등과 같은 수지의 많은 상업적 용도에 있어 중요하다. 극성 유기 화합물 몰 당 황 공급원 약 0.36 몰 이상의 반응물 농도를 사용하는 것과 관련된 분자량의 저하는, 결과 중합체의 특성을 변화시키기에 상당히 충분한 것이다. 그러므로, 극성 유기 화합물 몰 당 황 공급원 0.36 몰 이상으로 반응물 농도를 증가시키는 것은 PPS 제조를 최대화하기 위해 이용되는 방법이 아니었다.

그러므로, 본 발명의 목적은 PPS의 제조를 최대화하기 위하여, 증가된 농도의 반응물이 페닐렌 설파이드 중합 과정에서 사용되도록 하는 것이다.

또한, 페닐렌 설파이드 중합체를 보다 경제적으로 제조하기 위한 방법을 제공하는 것이 본 발명의 부가적 목적이다.

결과 중합체 분자량의 저하를 발생시키지 않고 반응기 부피 당 제조되는 중합체의 양을 증가시키는 것이 본 발명의 또다른 목적이다.

따라서, 본 발명은 반응물의 농도를 증가시키는 것이 또한 PPS 중합 동안에 생성되는 부산물인 물의 농도를 증가시킨다는 발견을 전제로 한다. PPS 수지의 분자량에 해로운 것으로 밝혀진 것이 바로 중합의 초기 부분 동안 존재하는 이와 같이 증가되는 물의 농도이다. 본 발명에 의하면, 중합 전에 과량의 물이 제거되는 단계 동안에 존재하는, 반응에 참여하는 극성 유기 화합물의 양을 제한함으로써, 그 결과 중합 동안에 생성되는 부산물인 물의 양을 감소시키고, 그리하여 생성물 중합체의 분자량을 감소시킴 없

이 중합 동안 높은 반응물 농도를 사용할 수 있게 됨을 발견하였다.

본 발명에 따라, 페닐렌 설파이드 중합체는 (a) 필수적으로 모든 자유수(free water)를 제거하기에 충분한 시간 및 온도 조건 하에서, 적어도 하나의 황 공급원 및 적어도 하나의 극성 유기 화합물을 포함하여 구성되는 수성 혼합물을 탈수시키되, 여기서 극성 유기 화합물 대 황 공급원의 몰비는 0.15 : 1 내지 0.9 : 1의 범위 내이고; (b) 적어도 하나의 폴리 할로 치환된 방향족 화합물 및 임의로 적어도 하나의 건조 불활성 희석제를 탈수된 혼합물과 혼합하여 중합 혼합물을 형성하고; (c) 상기 중합 혼합물을 페닐렌 설파이드 중합체를 제조하기에 효과적인 중합 조건에 적용시키는 순차적 단계를 포함하여 구성되는 방법에 의해 제조된다.

본 발명에 의하면, 폴리(페닐렌 설파이드) 수지의 제조는, 중합 전의 탈수 단계 동안 존재하는 황 공급원에 대한 극성 유기 화합물의 양을 제한함으로써 쉽게 조종할 수 있는 방식으로 개선된다. PPS 중합 반응 혼합물은 적어도 하나의 황 공급원, 적어도 하나의 극성 유기 화합물, 및 적어도 하나의 폴리 할로 치환 방향족 화합물을 포함하여 구성된다. 반응물 농도의 증가는 극성 유기 화합물 몰 당 황 공급원 적어도 0.36 몰이 중합 혼합물에 존재하는 황 공급원 대 극성 유기 화합물의 몰비로 가장 잘 표시된다. 중합체의 분자량이 과도한 부산물인 물의 생성으로 인해 저하되기 시작하는 것은 이 증가된 농도에서이다. 극성 유기 화합물의 양이 탈수 단계 동안 황 공급원의 양과 동일하거나 초과할 때, 반응하는 황 공급원 1 몰당 부산물인 물 1몰이 생성된다. 따라서, 본 발명 시스템의 경우, 황 공급원 1 몰 당 극성 유기 화합물 1몰 이하가 탈수 단계 동안에 존재하면, 중합 동안 생성되는 부산물인 물의 양이 감소되어 생성된 물의 양이 생성물의 분자량 저하를 일으키지 않게 된다.

본 발명에 의하면, 중합 반응 혼합물에서 황 공급원으로서 사용하기에 적당한 화합물로는 알칼리 금속 황화물, 알칼리 금속 수황화물(hydrosulfides), N-메틸-2-피롤리딘티온, 황화수소, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 적당한 알칼리 금속 황화물은 황화 리튬, 황화 나트륨, 황화 칼륨, 황화 루비듐 및 황화 세슘이다. 적당한 알칼리 금속 수황화물은 수황화 리튬, 수황화 나트륨, 수황화 칼륨, 수황화 루비듐, 및 수황화 세슘이다. 황화 나트륨 및 수황화 나트륨이 현재 적당한 황 공급원으로서 바람직하다. 이들 황 공급원 화합물을 본 발명의 방법에서 수용액 또는 분산액으로서 사용하는 것이 종종 편리하다. 수황화 나트륨이 황 공급원으로서 사용될 때, 임의로 수산화 나트륨이 사용될 수 있다. 다른 적당한 황 공급원은 Phillips Petroleum Company 에게 특허된 미합중국 특허 제 3,919,177 호(1975년 11월 11일)에서 공개된다.

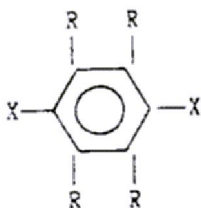
중합 반응 혼합물에서 사용될 수 있는 극성 유기 화합물로는 유기 아미드, 락탐, 요소, 설펜 및 이들의 혼합물이 포함된다. 적당한 극성 유기 화합물의 예는 N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, N,N-에틸렌 디피롤리돈, 피롤리돈, 카프로락탐, N-에틸카프로락탐, 테트라메틸렌설펜, N-에틸-2-피롤리돈 및 이들의 혼합물을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 유용성, 안정성 및 일반적으로 우수한 결과로 인하여, N-메틸-2-피롤리돈이 본 발명에 따라 사용하기에 적절한 극성 유기 화합물이다. 여기에 사용되는 바와 같이, 극성 유기 화합물은 중합 반응에 참여하는 화합물들을 지칭한다. 또한, 극성 유기 화합물은 중합 혼합물로의 다른 반응물의 도입을 위한 반응 매질 또는 운반체로서 작용할 수 있다. 다른 유기 화합물을 반응 매질 또는 운반체로서 사용하는 것은 본 발명의 범위 내에 있으나, 그러한 화합물은 탈수 또는 중합에서 극성 유기 화합물의 농도를 계산할 때 고려해서는 안되며 또한 중합에 첨가될 때 필수적으로 물이 없는 건조 상태이어야 한다. 반응 매질 또는 운반체로서 사용될 수 있는 적당한 유기 화합물의 예는 앞서 기재한 극성 유기 화합물을 포함하고, 또한 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 1-메틸-2-이소프로필-2-피페라진, 1,3-디메틸-2-피페라진 및 이들의 혼합물을 포함한다.

본 발명에 따라서, 황 공급원은 중합 혼합물에서 극성 유기 화합물 몰 당 황 공급원 적어도 약 0.36 몰의 양으로 존재한다. 보다 바람직하게는, 황 공급원이 극성 유기 화합물 몰 당 황 공급원 약 0.36 내지 약 0.6 몰, 가장 바람직하게는 극성 유기 화합물 몰 당 황 공급원 0.36 내지 0.55 몰의 범위 내로 존재한다.

본 발명에 따라서, 탈수 단계 동안 극성 유기 화합물 황 공급원 몰 당 약 0.15 내지 약 0.9 몰, 바람직하게는 황 공급원 몰 당 약 0.2 내지 약 0.6 몰 범위의 양으로 존재한다.

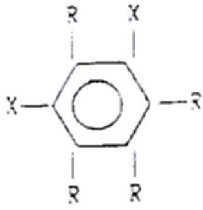
중합에서 사용될 수 있는 폴리 할로 치환 방향족 화합물은 할로겐 원자가 방향족 고리의 탄소 원자에 부착된 화합물이다. 바람직하게는, 할로 치환 방향족 화합물이 p-디할로-치환 방향족 화합물이고, 보다 바람직하게는 일반식

화학식 1



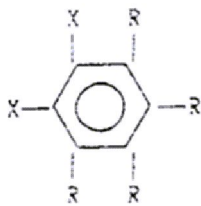
을 갖는 p-디할로벤젠, 일반식

화학식 2



을 갖는 m-디할로벤젠, 및 일반식

화학식 3



을 갖는 o-디할로벤젠(식에서 X는 염소, 브롬 및 요오드로 구성되는 군으로부터 선택되고 할로겐이고, R은 수소 또는 1-4 탄소 원자의 알킬 라디칼임)으로 구성되는 군으로부터 선택된다. 또한 적당한 폴리 할로 치환 방향족 화합물의 혼합물이 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 유효성 및 일반적으로 우수한 결과로 인하여, 디클로벤젠이 p-디클로로벤젠과 함께 사용되어 폴리(p-페닐렌 설파이드)중합체를 제공하는 것이 보다 바람직하다.

또한, 현재 덜 바람직하지만, 분자 당 둘 이상의 할로겐 치환체를 갖는 폴리 할로 치환 방향족 화합물도 사용될 수 있다. 이들 화합물은 일반식 $R(X)_n$ (여기서 X는 앞서 정의한 바와 같고, R은 6개 내지 약 16 개의 탄소 원자의 다가 방향족 라디칼이고, n은 3-6의 정수임)으로 표시된다. 일반적으로, 일반식 $R(X)$ 로 표현되는 폴리 할로 치환 방향족 화합물은, 사용되는 경우, 적당한 디할로 치환 방향족 화합물과의 혼합물에서 소량으로 사용되는 임의의 성분이다.

적당한 몇몇 폴리 할로 치환 방향족 화합물의 예로는 1,4-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,4-디브로모벤젠, 1,4-디요도벤젠, 1-클로로-4-브로모벤젠, 1-브로모-4-요도벤젠, 2,5-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로-p-크실렌, 1-에틸-4-이소프로필-2,5-디브로모벤젠, 1,2,4,5-테트라메틸-3,6-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 1,3-디클로로-5-브로모벤젠, 2,4,6-트리클로로톨루엔, 헥사클로로벤젠, 2,2', 4,4'-테트라클로로비페닐, 2,2',6,6'-테트라브로모비페닐, 4,4'-디클로로비페닐 등이 있다.

중합 혼합물에 존재하는 폴리 할로 치환 방향족 화합물의 양은 광범위하게 달라질 수 있지만, 바람직하게는 폴리 할로 치환 방향족 화합물 황 공급원 몰 당 폴리 할로 치환 방향족 화합물 약 0.90 내지 약 1.10 몰, 보다 바람직하게는 황 공급원 몰 당 폴리 할로 치환 방향족 화합물 0.95 내지 1.05 몰 및, 가장 바람직하게는 황 공급원 몰 당 폴리 할로 치환 방향족 화합물 0.98 내지 1.04 몰 범위 내로 존재한다.

2 이상의 할로 성분을 갖는 폴리 할로 치환 방향족 성분이 공단량체로서 사용될 때, 그들은 폴리 할로 치환 방향족 화합물 총 몰을 기준으로 약 0.01 내지 약 1 몰%, 바람직하게는 0.05 내지 0.8 몰%, 및 보다 바람직하게는 0.1 내지 0.3 몰% 범위 내의 양으로 사용된다.

폴리 할로 치환 방향족 화합물의 도입은 황 공급원과 극성 유기 화합물이 혼합되고, 가열되고, 실질적으로 탈수된 후 일어난다. 황 공급원과 극성 유기 화합물 혼합물의 탈수는, 황 공급원 성분 또는 성분들이 일반적으로 수용액 또는 분산액으로서 발견되고 또한 물은 중합이 시작되기 전에 실질적으로 제거되어야 하기 때문에, 폴리 할로 치환 방향족 화합물의 도입 전에 일어난다. 탈수 단계는 필수적으로 모든 자유수가 제거되도록 하는 시간 및 온도 조건 하에서 일어난다. 자유수는 종류 가능한 모든 물을 나타내는 것으로 의미되고, 또한 염의 탈수에 의해 생성된 물을 포함하는 것으로 의미된다. 대표적으로, 탈수는 10 분 내지 6 시간 범위의 시간 동안에 100 내지 250°C 범위의 온도에서 수행된다.

폴리 할로 치환 방향족 화합물의 도입시, 중합 혼합물은 당업자에게 알려진 바와 같은, PPS 중합체를 제조하기 위해 충분한 중합 조건에 적용된다. 상기 조건은, 예컨대, 미합중국 특허 제 3,354,129호(1967년 11월 21일)에 개시되어 있다.

중합이 수행되는 반응 온도는 넓은 범위로 변화될 수 있지만, 일반적으로 약 125°C 내지 약 375°C, 바람직하게는 약 175°C 내지 약 350°C 일 것이다. 반응 시간은 부분적으로는 반응 온도에 따라 광범위하게 달라질 수 있으나, 일반적으로는 약 6분 내지 약 72 시간, 바람직하게는 약 1 시간 내지 약 8시간일 것

이다. 압력은 반응 혼합물의 유기 성분을 실질적으로 액상으로 유지시키기에 충분해야 한다.

본 발명의 방법에 의해 제조되는 페닐렌 설파이드 중합체는, 예컨대 냉각 및 응고된 중합체의 여과 후 물에 의한 세척, 또는 물 또는 극성 유기 화합물 또는 물과 극성 유기 화합물의 혼합물에 의한 반응 혼합물의 희석, 그리고 중합체의 여과 및 물 세척과 같은 통상의 방법에 의하여, 반응 혼합물로부터 분리될 수 있다.

본 발명의 방법에 의해 제조되는 페닐렌 설파이드 중합체는 충전제, 안료, 증량제, 다른 중합체 등과 블렌딩될 수 있다. 중합체는 유리 산화 함유 기체의 존재 하에 약 480℃까지의 온도에서 가열함으로써 경화되어, 개선된 성질, 높은 내열성 및 우수한 내약품성을 갖는 경화된 생성물을 제공할 수 있다. 그것은 코우팅 및 성형품의 제조에서 유용하다.

[실시예]

하기 실시예에서, 중합체 압출량은 직경 2.096+/- 0.005mm 및 길이 31.75+/- 0.05mm를 갖는 오리피스에 의한, 5분 예비 가열을 사용하도록 변형된 ASTM D 1238, 조건 316/0.345 방법으로 측정되었다. 압출량의 단위는 10 분 당 그램이다 (g/10분).

[실시예 1]

이 실시예에서 PPS 중합 시험은 온화한 탈수 조건을 사용하는 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)-결핍 탈수 효과를 나타내는 비교 시험이다. 시험 1은 탈수 및 중합 단계 둘 다에서 보다 대표적인 NMP 수준을 사용하는 대조 표준 중합이다. 시험 2-5는 탈수 단계에서 감소된 NMP 수준을 사용한다. 이 실시예의 모든 5개 시험은 중합 단계에서 동일한 총 NMP 수준(황 화합물 대 NMP 몰비에 의해 측정되는 바와 같은)을 필수적으로 사용했다.

시험 1에서, 1 리터의 반응기를 NaSH 59 중량%, 수산화나트륨(NaSH) 1.0 g-mol 및 NMP 2.0 g-mol을 함유하는 수성 혼합물로서 수산화나트륨 (NaSH) 1.0g-mol 로 충전시켰다. 반응기를 질소로 퍼어지시킨 후, 반응기의 교반기를 작동시키고 반응기 내용물을 탈수를 위해 가열하였다. 157℃에서 액체 응축물의 첫 방울로부터 시작하여 최대 202℃의 온도까지 45ml의 액체를 수집하도록 31분간 탈수가 수행되었다. 탈수 액체 중합물의 기체 상 크로마토그래피(GC) 분석 및 반응기로 투입되는 물의 양으로부터, 물 1.39g-mol 이 탈수 동안 반응기로부터 제거되지 않았음을 측정하였다.

탈수 단계 후, p-디클로로벤젠 (DCB) 1.03g-mol 및 NMP 1.0 g-mol을 반응기에 충전시켰다. 황 화합물 대 NMP의 몰비는 0.349 였다. 이 숫자는 NMP 0.137 몰이 탈수 동안에 손실되었음을 나타낸다. 따라서, 탈수 전에 투입된 NMP 2 몰 중 탈수 후에 1.863이 남았다. NMP 1몰을 DCB와 함께 반응기로 투입하여, NMP 총량 2.863 몰을 제공하였다. 이 양을 사용하여 황 대 NMP 몰비를 1.00/2.863, 즉 0.349로 계산하였다. 중합은 혼합물을 235℃로 가열하고 1시간 동안 유지시킨 후, 265℃로 가열하고 1시간 동안 유지시킨 다음, 280℃로 가열하고 1시간 동안 유지시켜 수행하였다. 반응기를 냉각시키고 내용물을 제거했다. 중합 후 생성물을 이소프로판올로 세척하고, 여액이 많을 때까지 고형물을 고온의 증류수로 세척하였다. 건조된 (진공 오븐에서 110℃) 중합체를 95 몰% 수율로 분리하였고 압출량은 45g/10분이었다.

시험 2 내지 5도 유사한 방법으로 수행하였으나, 탈수 혼합물 내 NMP의 양은 감소시키고, 중합 단계로 첨가되는 NMP의 양은 증가시켜 시험 1에서와 근본적으로 동일한 비율의 황 화합물 대 NMP를 제공하였다.

시험 2는 탈수 전에 첨가되는 NMP 0.60 g-mol 로서 수행하였다. 탈수 단계는 증류물 첫 방울로부터 최대 온도 206℃까지 33분 걸렸다. 탈수 단계 후, 1.17 g-mol의 물이 탈수된 혼합물로부터 제거되지 않았다. 탈수된 혼합물에 2.40 g-mol NMP를 첨가하여 황 화합물 대 NMP의 비율이 0.335가 되도록 하였다. 시험 2로부터의 중합체를 수율 95 몰%로 분리하였고, 압출량은, 50g/10분이었다.

중합 시험 3 내지 5 또한 탈수 단계 전에 감소된 수준의 NMP를 첨가하였고 부가의 NMP는 중합 단계 동안에 첨가하였다. 각 단계에서 첨가된 NMP의 양 및 이 실시예에서 시험에 관한 생성물의 압출량은 표 1에 요약하였다. 이들 결과는, 탈수 단계 및 적절한 탈수 조건, 즉, NMP의 대기압 비점 부근의 온도에서 감소된 NMP 수준에 의한 PPS의 중합이, 탈수 NMP 수준의 감소에 따른 분자량의 변화가 거의 없는 PPS를 제조함을 나타낸다.

[표 1]

시험	탈수 단계				중 합		
	NMP, g-mol	온도, ℃	시간, 분	H ₂ O ^a , g-mol	NMP, g-mol	S/NMP ^b , 몰비	압출량, g/10분
1	2.00	202	31	1.39	1.00	0.349	45
2	0.60	206	33	1.17	2.40	0.335	50
3	0.60	206	42	1.15	2.42	0.332	52
4	0.40	206	38	1.02	2.604	0.334	89
5	0.20	206	45	0.82	2.802	0.334	39

^a 탈수된 혼합물로부터 제거되지 않은 물.

^b 탈수 동안에 손실된 NMP 양에 대해 조정함.

[실시예 2]

이 실시예는 탈수 단계에서 감소된 NMP 수준 및 보다 효율적인 탈수 조건(실시예 1에서 보다 높은 온도 및 긴 시간)으로 제조된 PPS 중합 시행을 제시한다. 모든 시행은 중합 단계에서 동일한 황 화합물 대 NMP 비율로 수행하였다.

시행 6은 하기 변화를 제외하고는, 시행 1에서 기술된 것과 유사한 방식으로 수행되었다. 탈수 단계 동안 첨가되는 NMP의 양은 0.60 g-mol 이었고, 탈수는 응축된 액체의 첫 방울이 얻어진 때로부터 226°C의 최대 온도를 얻을 때까지 75분 동안 수행하였다. 탈수 단계 후, 0.64 g-mol 의 물이 탈수된 혼합물로 부터 제거되지 않았다.

DCB와 함께 NMP 2.399 g-mol 을 첨가하여, 탈수된 혼합물의 황 화합물 대 NMP의 몰비를 0.334로 하였다 (탈수 동안의 NMP 손실에 관해 보정함). 이것은 첫번째 실시예의 시행 및 이 실시예의 나머지 시행과 실질적으로 동일한 비율이다. 시행 6으로부터의 PPS 생성물은 압출량 86g/10분을 가졌다.

시행 7, 8 및 9는 탈수 단계에서 감소된 수준의 NMP 사용, 보다 효율적인 탈수 조건, 및 중합에서 일정한 황 화합물 대 NMP 몰비를 유지하기 위해 중합 단계에서 NMP의 첨가와 같은 점에 있어서 시행 6과 유사하였다. 중합 결과는 표 2에 나타난다. 보다 효율적인 탈수 조건은 탈수에 의해 제거되지 않는 물의 수준을 보다 낮게 하였고 또한 중합체 압출량이 시행 9에서 가장 낮은 NMP 수준(0%)을 가질 때까지 과도하게 증가하는 것을 막아 주었다.

[표 2]

시행	탈 수 단 계				중 합		
	NMP, g-mol	온도, °C	시간, 분	H ₂ O ^a , g-mol	NMP, g-mol	S/NMP ^b , 몰비	압출량, g/10분
6	0.60	226	75	0.64	2.399	0.334	86
7	0.30	235	103	0.457	2.702	0.335	40
8	0.15	237	120	0.425	2.851	0.334	63
9	0.00	240	90	0.234	3.001	0.333	^c

^a 탈수된 혼합물로 부터 제거되지 않은 물

^b 탈수 동안에 손실된 NMP 양에 관해 조정함

^c 매우 높은 값

[실시예 3]

이 실시예는 탈수 단계에서 NMP 를 감소시키지 않고, 또한 부산물인 과량의 물을 제거하기 위한 배출 단계를 사용하지 않고, 중합 동안 증가된 농도(보다 낮은 NMP 수준)의 영향을 입증하는 비교 시행을 제시한다.

이들 시행은 중합 단계에 존재하는 NMP의 수준 감소를 제외하고는 필수적으로 실시예 1의 시행 1에서 설명한 바와 같이 수행하였다. 시행 10에서, NMP 2.0g-mol 을 탈수 단계에서 첨가하고 NMP 0.703 g-mol 을 중합 단계에서 첨가하였다. 중합에서 황 화합물 대 NMP의 몰비는 0.377이었고 (탈수 동안의 NMP 손실에 대해 보정함), PPS 중합체는 압출량 34g/10분을 나타내었다.

시행 11, 12 및 13는 중합 단계에서 첨가되는 NMP 의 수준 감소 및 황 화합물 대 NMP 몰비의 감소 하에 시행 10과 유사했다. 표 3에 나타난 바와 같이, 생성물 압출량은 증가하여 중합체 분자량이 감소되었음을 명확하게 나타냈다. 이것은 감소된 NMP 수준 하에서 변형된 탈수 및 효율적인 탈수 없이는 PPS 분자량은 보다 높은 농도의 중합으로 유지될 수 없음을 나타낸다.

[표 3]

시행	탈 수 단 계				중 합		
	NMP, g-mol	온도, ℃	시간, 분	H ₂ O ^a , g-mol	NMP, g-mol	S/NMP ^b , 몰 비	압출량, g/10분
10	2.00	209	71	0.993	0.703	0.377	54
11	2.00	209	72	1.223	0.501	0.414	123
12	2.00	209	71	1.208	0.352	0.439	170
13	2.00	209	67	1.196	0.222	0.459	246

^a 탈수된 혼합물로부터 제거되지 않은 물

^b 탈수 동안에 손실된 NMP 양에 관해 조정함

[실시에 4]

이 실시예에는 탈수 및 중합 단계 둘 다에서 감소된 NMP 수준 및 보다 효율적인 탈수하에서의 본 발명의 방법을 나타내는, 본 발명의 시행을 제시한다.

시행 14는 탈수 및 중합 단계에서의 NMP 수준 및 탈수 조건을 제외하고는 실시예 1의 시행 1에서 설명한 것과 유사한 방식으로 수행하였다. 탈수 전에 0.30 g-mol NMP를 반응기에 투입하고, 탈수는 57 분 동안 237℃의 최대 온도에서 수행하였다. 탈수된 혼합물은 탈수 동안 제거되지 않은 물 0.427 g-mol 을 가졌다. 탈수된 혼합물에 NMP 2.404 g-mol 을 첨가하여, 황 대 NMP의 비율을 0.371이 되도록 하였다 (탈수 동안의 NMP 손실에 대해 보정함). PPS 생성물은 압출량 35g/10분을 가졌다.

시행 15 내지 19는 탈수 동안에 투입되는 동일한 양의 NMP 및 보다 효율적인 탈수 조건하에서, 시행 14에 대하여 설명한 바와 같이 수행하였다. 그러나, 탈수된 혼합물에 투입되는 NMP의 양은 감소되어, 증가된 비율의 황 대 NMP, 바꾸어 말하여 증가된 농도의 중합 반응 혼합물을 얻었다. 표 4에서 나타낸 바와 같이, 보다 높은 농도에서의 PPS 중합은 대조 표준 시행 1의 것과 유사한 압출량을 갖는 중합체를 제공하였다. 보다 높은 중합 농도를 갖는 실시예 3의 비교 시행에서 보이는 압출량의 빠른 증가는, 본 발명의 시행에서는 나타나지 않는다.

[표 4]

시행	탈 수 단 계				중 합		
	NMP, g-mol	온도, ℃	시간, 분	H ₂ O ^a , g-mol	NMP, g-mol	S/NMP ^b , 몰 비	압출량, g/10분
14	0.30	237	57	0.427	2.404	0.371	35
15	0.30	237	60	0.432	2.197	0.402	41
16	0.30	237	61	0.391	1.951	0.446	61
17	0.30	237	70	0.334	1.924	0.455	59
18	0.30	237	69	0.384	1.806	0.477	78
19	0.30	237	58	0.373	1.605	0.528	70

^a 탈수된 혼합물로부터 제거되지 않은 물

^b 탈수 동안에 손실된 NMP 양에 관해 조정함

[실시에 5]

몇 개의 부가적인 PPS 중합 시행이 수행되어 높은 중합 농도 효과를 입증하였다. 시행 20은 하기 변화를 제외하고는 시행 14에 관해 설명한 바와 같이 수행되었다. 탈수는 응축액의 첫번째 방울로부터 최대 온도 238℃ 까지 90분 동안 수행되었다. 탈수 후, 0.381 g-mol 의 물이 제거되지 않았다. 탈수된 혼합물에 NMP 1.700 g-mol 을 첨가하여 황 대 NMP 비율을 0.503이 되도록 하였다. 중합 생성물은 압출량 79g/10분을 가졌다.

시행 21 내지 23은 0.605 만큼의 높은 황 화합물 대 NMP의 몰비를 제공하기 위하여 중합에 첨가되는 NMP 양에 있어서 시행 20 에서와 유사한 방법으로 수행하였다. 표 5에 나타낸 바와 같이, 시행 20 및 21은 실시예 4에서의 시행과 유사한 압출량을 가졌다. 시행 22 및 23이 매우 높은 압출량을 가진 중합체를

제조한 이유는 알 수 없다.

[표 5]

시 행	탈 수 단 계				중 합		
	NMP, g-mol	온도, °C	시 간, 분	H ₂ O ^a , g-mol	NMP, g-mol	S/NMP ^b , 몰비	압출량, g/10분
20	0.30	238	90	0.381	1.700	0.503	79
21	0.30	235	93	0.387	1.518	0.554	65
22	0.30	248	81	0.411	1.367	0.602	^c
23	0.30	237	137	0.387	1.367	0.605	^c

^a 탈수된 혼합물로 부터 제거되지 않은 물

^b 탈수 동안에 손실된 NMP 양에 관해 조정함

^c 매우 높은 값

본 발명은 본 발명의 이해를 위하여 상세히 설명되었지만, 그에 의해 제한되는 것으로 생각되는 것이 아니라 그의 정신 및 범위 내의 모든 변경 및 수정을 포함하도록 의도된다.

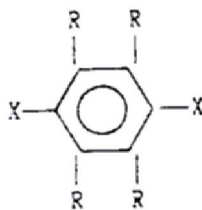
(57) 청구의 범위

청구항 1

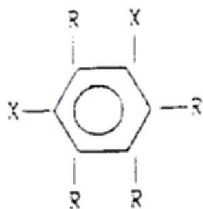
하기 (a)-(c)의 순차적 단계를 포함하여 구성되는 페닐렌 설파이드 중합체의 제조 방법: (a) 하나 이상의 황 공급원 및 하나 이상의 극성 유기 화합물을 함유하는 수성 혼합물을 탈수시켜 탈수된 혼합물을 형성하며, 이 때 상기 극성 유기 화합물 대 상기 황 공급원의 몰비는 0.15 : 1 내지 0.9 : 1의 범위로 하는 단계; (b) 추가적인 극성 유기 화합물이 존재하거나 존재하지 않는 가운데, 단계(a)로 부터의 탈수된 혼합물과 하나 이상의 폴리 할로 치환 방향족 화합물을 혼합하여 중합 혼합물을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 중합 혼합물을 중합 반응을 일으키기에 효과적인 조건에 적용하는 단계.

청구항 2

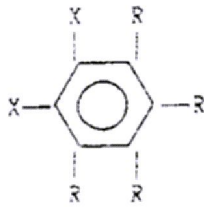
제1항에 있어서, 단계 (a)에서 상기 황 공급원은 알칼리 금속 황화물, 알칼리금속 수황화물, N-메틸-피롤리딘티온, 황화 수소 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로 부터 선택되고; 단계(a)의 상기 극성 유기 화합물은 유기 아마이드, 락탐, 설폰 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로 부터 선택되며; 상기 폴리 할로 치환 방향족 화합물은 일반식



을 갖는 p-디할로벤젠, 일반식



을 갖는 m-디할로벤젠, 및 일반식



을 갖는 o-디할로벤젠, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되고, 여기서 X는 염소, 브롬 및 요오드로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로겐이고, R은 수소 또는 1-4개 탄소 원자의 알킬 라디칼인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 단계(a)에서 상기 황 공급원은 황화 나트륨, 수황화 나트륨, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되고; 단계(a)의 상기 극성 유기 화합물은 N-메틸-2-피롤리돈이고; 단계(b)의 상기 폴리 할로 치환 방향족 화합물은 p-디클로로벤젠을 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 폴리 할로 치환 방향족 화합물은 황 공급원 몰 당 폴리 할로 치환 방향족 화합물 0.90 내지 1.10 몰 범위 내로 존재하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 단계(a)에서 극성 유기 화합물 대 황 공급원의 몰비는 0.2 : 1 내지 0.6 : 1의 범위 내인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 중합 혼합물은 상기 폴리 할로 치환 방향족 화합물의 총 몰을 기준으로 0.01 내지 1 몰% 범위 내의 양으로 존재하는 2개 이상의 할로 성분을 가지는 폴리 할로 치환 방향족 성분을 더욱 포함하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 2개 이상의 할로 성분을 갖는 상기 폴리 할로 치환 방향족 성분은 상기 폴리 할로 치환 방향족 화합물의 총 몰을 기준으로 0.05 내지 0.8 몰% 범위 내의 양으로 존재하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 2개 이상의 할로 성분을 갖는 상기 폴리 할로 치환 방향족 성분은 상기 폴리 할로 치환 방향족 화합물의 총 몰을 기준으로 0.1 내지 0.3 몰% 범위 내의 양으로 존재하는 방법.

청구항 9

제3항에 있어서, 단계 (a)의 상기 황 공급원은 수산화 나트륨과 수황화 나트륨의 혼합물이고; 단계 (a)의 상기 극성 유기 화합물은 N-메틸-2-피롤리돈이고 단계 (a)에서 극성 유기 화합물 대 황의 몰비는 0.2 : 1 내지 0.6 : 1의 범위 내이고; 단계 (b)에서 상기 폴리 할로 치환 방향족 화합물은 p-디클로로벤젠을 포함하고 또한 황 공급원 몰 당 폴리 할로 치환 방향족 화합물 0.98 내지 1.02 몰의 범위로 존재하는 방법.