

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 7 月 3 日 (03.07.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/101564 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 75/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2013/086096

(22) 国际申请日: 2013 年 10 月 29 日 (29.10.2013)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
CN 201210576780.5 2012 年 12 月 26 日 (26.12.2012)
CN

(71) 申请人: 浙江新和成特种材料有限公司 (ZHEJIANG NHU SPECIAL MATERIALS CO., LTD) [CN/CN]; 中国浙江省上虞市杭州湾工业园区, Zhejiang 312369 (CN)。 浙江大学 (ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。 上虞新和成生物化工有限公司 (SHANGYU NHU BIOLOGICAL CHEMICAL CO., LTD) [CN/CN]; 中国浙江省上虞市杭州湾工业园区, Zhejiang 312369 (CN)。 浙江新和成股份有限公司 (ZHEJIANG NHU COMPANY LTD) [CN/CN]; 中国浙江省绍兴市新昌县羽林街道江北路 4 号, Zhejiang 312500 (CN)。

(72) 发明人: 陈志荣 (CHEN, Zhirong); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。 李沃源 (LI, Woyuan); 中国浙江省上虞市杭州湾工业园区, Zhejiang 312369 (CN)。 李浩然 (LI, Haoran); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。 连明 (LIAN, Ming); 中国浙江省上虞市杭州湾工业园区, Zhejiang 312369 (CN)。 尹红 (YIN, Hong); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路 38

号, Zhejiang 310027 (CN)。 周贵阳 (ZHOU, Guiyang); 中国浙江省上虞市杭州湾工业园区, Zhejiang 312369 (CN)。 郑新风 (ZHENG, Xinfeng); 中国浙江省上虞市杭州湾工业园区, Zhejiang 312369 (CN)。

(74) 代理人: 杭州天勤知识产权代理有限公司 (HANGZHOU TIANQIN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国浙江省杭州市西湖区竞舟路 1 号筑品金座 501 室, Zhejiang 310013 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): 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, LT, 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) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR SYNTHESIZING FIBRE-GRADE POLYPHENYLENE SULPHIDE RESIN

(54) 发明名称: 一种纤维级聚苯硫醚树脂的合成方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for synthesizing a fibre-grade polyphenylene sulphide resin, comprising synthesizing via a polycondensation reaction by using a sodium hydrosulphide solution and p-dichlorobenzene as raw materials, N-methyl-2-pyrrolidone as a solvent, and a C5-C6 fatty acid salt formed by dehydration of a C5-C6 fatty acid and sodium hydroxide as an auxiliary for the polycondensation reaction. The reaction liquid is subjected to acidification and washing to obtain a white polyphenylene sulphide resin, the melt flow rate of the product is less than 125 g/10 min, the weight-average molecular weight measured by GPC is greater than 4.2×10^4 , and the whiteness is higher than 90, meeting the requirements of the fibre-grade polyphenylene sulphide resin. In the method of the present invention, the C5-C6 fatty acid salt used has good solubility in NMP and can better promote the polycondensation reaction, all of it enters a filtrate after reaction and filtration, and it is again converted into a free fatty acid through acidification with hydrochloric acid; and the C5-C6 fatty acid can co-boil with water, has low solubility in water, and can be recovered from the filtrate by the method of co-boiling with water, thereby avoiding the problem that both the auxiliary and sodium chloride are dissolved in water and cannot be separated and recovered.

(57) 摘要: 本发明公开了一种纤维级聚苯硫醚树脂的合成方法, 是以硫氢化钠溶液与对二氯苯为原料, N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂, C5~C6 脂肪酸与氢氧化钠一起脱水所形成的 C5~C6 脂肪酸盐为缩聚反应助剂, 经缩聚反应合成。反应液经酸化、洗涤得到白色聚苯硫醚树脂, 产品熔体流动速率小于 125g/10min, GPC 测定重均分子量大于 4.2×10^4 , 白度高于 90, 满足纤维级聚苯硫醚树脂要求。本发明方法中采用的 C5~C6 脂肪酸盐在 NMP 中溶解度好, 能更好地促进缩聚反应; 反应、过滤后全部进入滤液中, 经盐酸酸化重新成为游离脂肪酸; C5~C6 脂肪酸能与水形成共沸, 且在水中溶解度小, 可以通过与水共沸的方法把 C5~C6 脂肪酸从滤液中回收出来, 从而避免了助剂与氯化钠都溶于水而无法分离回收的问题。



WO 2014/101564 A1

说 明 书

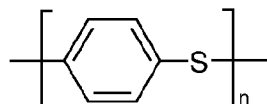
一种纤维级聚苯硫醚树脂的合成方法

技术领域

本发明涉及合成聚苯硫醚树脂的方法，尤其涉及到采用特殊结构的缩聚助剂合成纤维级聚苯硫醚树脂的方法。

背景技术

聚苯硫醚，又名聚亚苯基硫醚（英文名 Polyphenylene Sulfide，缩写 PPS），它具有苯环与硫原子相联而构成的对称大分子线型刚性结构，其分子结构式为：



聚苯硫醚是一种具有优良性能的特种工程塑料，是继聚碳酸酯(PC)、聚酯(PET)、聚甲醛(POM)、尼龙(PA)、聚苯醚(PPO)之后的第六大通用工程塑料，也是八大宇航材料之一。聚苯硫醚由于其硫原子与苯环交互整齐排列的化学结构，赋予分子高度稳定的化学键特性，具有耐高温、耐辐射、阻燃、低粘度、高尺寸稳定性、良好的耐溶剂和耐化学腐蚀性，优良介电性能及耐磨损等特性，其主要物化性能如下：

①耐高温：PPS 具有优异的热性能，其熔点超过 280℃，热变形温度超过 260℃，短期可耐 260℃，并可在 200℃下长期使用。经特殊改性的品种，热变形温度可达 350℃以上，是目前使用温度最高的热塑性工程塑料之一。

②耐化学性能：PPS 的最大特点之一为耐化学腐蚀性好，其化学稳定性能仅次于聚四氟乙烯（PTFE）。PPS 对大多酸、酯、酮、醛、酚及脂肪烃、芳香烃、氯代烃等稳定，目前尚未发现可在 200℃以下溶解聚苯硫醚的溶剂，对无机酸、碱和盐类的抵抗性极强；在 250℃以上仅溶于联苯、联苯醚及其卤化物。

③电学性能优良：PPS 的电性能十分突出，与其他工程塑料相比，其介电常数和介电损耗角正切值都较低，并且在较大的频率、温度及温度范围内变化不大；PPS 的耐电弧好，可与热固性塑料媲美。PPS 常用于电器绝缘材料，其用量可占其总量的 30%左右。

④阻燃耐磨：PPS 的氧指数为 46~53，在火焰上能燃烧，但不会滴落，且离火自熄，发烟率低于卤化聚合物，不需添加阻燃剂即可达到 UL-94V-O 的高阻燃性标准。如果填充氟树脂和碳纤维润滑剂，可大幅提高 PPS 的耐摩擦磨损特性。

⑤加工性能好：PPS 可以采用注射、模压、挤出法加工，成型收缩率和线性膨胀系数较小，吸水率低，其制品在高温高湿的环境中不易变形。

由于聚苯硫醚本身的优良性能，而且与无机填料、增强纤维的亲水性以及与其他高分子材料的相容性好，因而可制成不同的增强填充品种及高分子合金，用途十分广泛，主要用于电子电器、精密仪器、机械、汽车、家用电器、薄膜领域、纤维领域、电力、航空、环保和化学等行业。

文献报道的 PPS 合成方法有多种，但真正工业化的方法只有一种，即使用硫化物和多卤代芳族化合物通过缩聚反应合成 PPS。硫化物主要为硫化钠和硫氢化钠，也有文献报道可采用硫化氢。采用硫化氢时，其原理与采用硫化钠基本一致，只是增加一步氢氧化钠吸收硫化氢气体生成硫化钠的反应。现在世界上有关 PPS 的生产厂家和研究机构大都集中在美国、日本和中国。

美国的菲利普斯石油公司 (Phillips Petroleum Company) 于二十世纪六七十年代开发出 PPS 的工业化合成方法，该公司在专利 USP3,354,129 中第一次提出以硫化钠和对二氯苯为原料，N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂，经脱水过程和缩聚反应过程得到熔点大于 275℃ 的 PPS 树脂，并于 1971 年首次实现 PPS 的工业化生产，其产品以商品名“Ryton”投放市场。由于原料价格低廉易得、工艺路线短、产品质量稳定、得率较高，以硫化钠为主要原料合成 PPS 的方法引起了人们的普遍重视，类似的合成方法研究可见于 USP3,487,454、USP5,393,865、USP3,867,356、USP4,038,260、USP4,024,118、USP4,038,263。在早期，用该方法生产的产品分子量较低（重均分子量低于 2.0×10^4 ），因而抗冲击性能较差；且由于无机盐的存在，产品的耐湿性、电器特性和成型性也较差。为降低树脂流动性以满足加工需求，在 PPS 的早期工业化生产中采用了两种方法来提高树脂的分子量：一种是将低分子量的 PPS 树脂进行热氧化交联处理，以获得低度交联的 PPS 树脂；另一种是在反应过程中加入少量第三反应单体（一般采用三官能以上的多卤代芳烃），以获得支链型 PPS 树脂。但通过热氧化交联处理得到的树脂不能纺丝，加入三官能以上的多卤代芳烃所得到的高分子量 PPS 树脂其可纺性也比较差。

在 1985 年之前，由于受到专利的保护，世界上只有菲利普斯石油公司进行 PPS 树脂的生产。1985 年之后，其他公司也开始建立生产装置生产 PPS 树脂，并逐渐在

PPS 树脂生产领域处于领先地位。

日本东丽株式会社对于硫化钠法的原料和工艺进行了大量研究并申请了大量日本专利（如特开 2001-261832、特开 2002-265604、特开 2004-99684、特开 2005-54169、特开 2006-182993、特开 2007-9128、特开 2009-57414、特开 2010-53335 等）、美国专利（USP4,286,018）、国际专利（WO2006-059509）和中国专利（CN200480015430.5）。在这些专利中，针对多卤代芳族化合物、硫化物、溶剂和缩聚反应助剂的种类和用量进行了详细的研究，其中多卤代芳族化合物通常为 1,4-对二氯苯和 1,2,4-三氯苯，硫化物通常为含水硫化钠，溶剂通常为 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP），缩聚反应助剂通常是醋酸钠。该公司的专利中对工艺控制也进行了详细描述，反应过程通常是在 100~230℃ 的温度范围内将有机溶剂、硫化物、多卤代芳族化合物和缩合反应助剂混合脱水，并在 200~290℃ 的温度范围内进行缩合反应来制造 PPS 树脂。为了得到更高聚合度的 PPS，需要分多个阶段进行缩聚反应，所得到的 PPS 树脂适合挤出成型。在该公司专利中，未涉及缩聚反应助剂醋酸钠的分离或回收利用问题。

日本吴羽化学工业株式会社对不同性能的 PPS 树脂合成工艺也申请了大量的日本专利（如特开昭 62-187731、特开昭 62-253626、特开昭 62-285922、特开昭 63-39926、特开平 6-145355、特开平 8-183858、特开 2000-191785、特开 2004-244619、特开 2004-51732），对于多卤代芳族化合物、硫化物、溶剂和缩聚反应助剂种类的选择与日本东丽株式会社类似，缩聚反应过程通常采用二段反应的方法以获得符合要求的 PPS 树脂。根据需要，在不同缩聚反应阶段会添加缩聚反应助剂，而且缩聚反应阶段的 H_2O/S 摩尔比通常大于 1.0，在缩聚反应后期还需要补水使 H_2O/S 摩尔比达到 2.5~3.0，这会使反应压力大幅度提高，从而对反应装置提出更高要求。该公司在中国申请的专利 CN88108247.3 中也提到了类似的 PPS 树脂合成工艺。为提高最终产品的性能，在该公司所申请的专利中，有大量关于对产品进行酸洗等后处理的报道。

在日本东燃化学株式会社申请的日本专利（如特开平 5-222196、特开平 6-157756、特开平 7-102065、特开平 7-224165、特开平 7-292107）中，所描述的缩聚反应工艺也采用二段反应的方法。为了得到高分子量的 PPS 树脂，除了添加缩聚反应助剂和三氯苯外，还在反应釜的气相增加冷却回流装置，以减少降解副反应。

在日本东曹-保士谷公司申请的日本专利（特开平 5-78487、特开平 5-78488）中，提出在缩聚反应过程中加入多官能单体进行共缩聚来得到高分子量 PPS。该公司在申请的日本专利（特开平 3-43692、特开平 5-140328）中，也提出对合成的 PPS 树脂进

行氧化交联,以降低熔体流动速率(MFR),提高PPS树脂机械性能。

在大日本油墨化学公司申请的美国专利(USP4,490,522、USP4,507,468、USP5,169,892)中,描述了采用单段或多段缩聚反应合成PPS树脂的方法。在美国专利(USP6,369,191、USP6,600,009)中也提出在缩聚反应保温阶段的后期对反应釜顶部或内部的冷却装置内通入冷却剂以降低反应釜内的压力;在缩聚反应结束后,降温至一定温度,加入醋酸、草酸、甲酸、氯乙酸、盐酸、硫酸氢钠等对浆料进行酸处理,这样得到的PPS树脂的结晶温度大于220℃,白度在50~65之间,粘度最高达到240泊。

日本是目前生产PPS树脂的主要国家,各公司对缩聚反应过程及后处理工艺进行了系统的研究,但对溶剂和助剂的回收研究很少。

中国于20世纪70年代开始对PPS树脂的合成与应用进行研究,相关研究与生产企业也申请了一些中国专利(CN85102554A、CN85109096A、CN00116141.5、CN00120629.X、CN02113673.4、CN200510022437.6等)。目前国内主要PPS生产厂家是四川得阳化学有限公司、自贡鸿鹤化工股份有限公司等。中国PPS合成大都采用硫化钠和对二氯苯为原料,合成工艺与国外硫化钠工艺类似。为提高产品性能,在脱水过程、合成过程和后处理洗涤过程中加入了大量的添加剂。

孟潇等(现代化工,32(2),36-40)以氯化锂为缩聚反应助剂,对缩聚反应结束后的浆料加水后进行固液分离,所得到的滤液经过减压蒸馏分离掉水,然后保温沉降、过滤除去无机盐,剩余滤液直接投入下一批PPS的合成。用这种方法处理滤液方法虽然比较简便,但氯化锂在NMP中溶解度比较小,因此,缩聚反应过程需要采用高的溶剂比例。

含水硫化钠原料通常是固态,在储运过程中极易被氧化而产生多种杂质,这对合成高分子量PPS树脂极为不利。而硫化钠在很大浓度范围内是水溶液状态,在储运过程中不易被氧化,因而更易准确计量。为此,各PPS树脂生产厂家对硫化钠为原料的缩聚反应工艺也进行了研究。

在日本东丽株式会社申请的专利特开2010-70702中,将硫化钠与对二氯苯、氢氧化钠和NMP混合后,直接加热进行缩聚反应生成低分子量PPS,将反应产物分离后得到重均分子量约为 1.2×10^4 的PPS低聚物。将该PPS低聚物与少量的硫化钠、氢氧化钠、对二氯苯和NMP再次混合后直接加热进行缩聚反应,经分离后得到重均分子量约 2.5×10^4 的PPS产品,但该方法在合成低聚物时收率很低。该公司在中国申

请的专利 (CN200310123491.0、CN200580039249.2、CN200780017569.7、CN200780102158.8) 中, 也提出了采用硫化氢钠为原料, 醋酸钠为助剂, NMP 为溶剂, 经常压脱水后, 加入对二氯苯进行多阶段缩聚反应合成 PPS 树脂的方法。

在日本吴羽化学工业株式会社申请的专利特开 2004-244619 中, 将硫化氢钠与 NMP 混合后升温脱水, 再加入对二氯苯升温开始缩聚反应, 在温度达到 180℃ 时滴加氢氧化钠溶液以控制反应体系的 pH 值, 继续升温至 230℃, 补充水分 (H_2O/S 摩尔比通常大于 2.0), 最终升温至 260℃ 直至反应结束, 反应产物经后处理得到 PPS 树脂。该公司在中国申请的专利 (CN200380107629.6) 中, 也提出了采用硫化氢钠为原料, NMP 为溶剂, 进行常压脱水, 再加入对二氯苯进行多阶段缩聚反应。缩聚反应结束后, 反应浆料进行过滤, 滤饼经丙酮洗涤、水洗、酸洗等处理, 再水洗后烘干得到不同粘度规格的粒状 PPS 树脂。

在上述以硫化氢钠为原料的合成工艺中, 脱水过程与硫化钠工艺类似, 只是增加了硫化氢钠与氢氧化钠的反应过程, 而且由于硫化氢钠稳定性相对较差, 脱水阶段的硫化氢钠损耗通常在 1.0~3.5 mol% 之间, 这给高分子量 PPS 的合成带来困难。

1991 年, Darryl R. Fahey 和 Carlton E. Ash (Darryl R. Fahey, Carlton E. Ash. Mechanism of Poly(p-phenylene sulfide) Growth from p-Dichlorobenzene and Sodium Sulfide. *Macromolecules*, 1991, 24, 4242-4249) 对含水硫化钠与 NMP 在升温过程中发生化学反应过程进行了深入研究。经过脱水阶段后, 体系内容物通常用经验方程式表示为 $Na_2S \cdot NMP \cdot H_2O$, 但研究人员通过核磁共振分析推断, 更准确的应该是 4-甲氨基-丁酸钠 (Sodium 4-(N-Methylamino)-Butanoate, 简称 SMAB) 与硫化氢钠的混合物, 即 SMAB-NaHS 混合物。在一定温度的 NMP 中, SMAB-NaHS 混合物可以很好的溶解, 但无水的 Na_2S 和 NaHS 却难以溶解。该混合物可以通过 SMAB 和 NaHS 混合加热获得, 或者由 NaHS、NaOH 和 NMP 混合加热获得, 而且通过 NaOH 和 NMP 混合加热也可以很容易的反应得到 SMAB。

综上所述, 要合成适合纺丝的高分子量 PPS 树脂, 一般需要添加缩聚反应助剂, 文献报道中常用的缩聚反应助剂为醋酸钠、氯化锂。由于醋酸钠和氯化锂在 NMP 中溶解度较小, 在反应结束后一部分会以固体形态存在, 这部分醋酸钠或氯化锂难以与反应副产物氯化钠分离; 而溶解在 NMP 中的醋酸钠或氯化锂以盐形式存在, 在 NMP 蒸馏回收过程中变成残液。因此, 传统的缩聚反应助剂醋酸钠和氯化锂难以回收利用。

发明内容

针对以往文献报道中所存在的问题，本发明提供了一种纤维级聚苯硫醚树脂的合成方法，生产工艺简单，缩聚反应助剂可回收利用。

一种纤维级聚苯硫醚树脂的合成方法，是以硫氢化钠溶液（以下简称 NaHS 溶液）与对二氯苯（以下简称 PDCB）为原料，N-甲基-2-吡咯烷酮（以下简称 NMP）为溶剂，以 C5~C6 脂肪酸盐为缩聚助剂，经缩聚反应合成。具体步骤如下：

（1）在反应釜中加入 NMP、40~50%NaOH 水溶液和 C5~C6 脂肪酸，在搅拌和氮气保护下，以 1.0~2.0℃/min 的速度升温至 90~120℃，保温 1~3 小时，再以 1.0~2.0℃/min 的速度升温至 180~200℃进行脱水，脱水毕，降温至 110~130℃；

（2）在步骤（1）结束后的反应釜中加入 NaHS 水溶液和 NMP，搅拌和氮气保护下，以 0.7~1.5℃/min 的速度升温至 180~200℃进行脱水，直至体系内水含量小于 1.0mol/mol 硫，再降温至 140~160℃；

（3）在步骤（2）结束后的反应釜中加入 PDCB 和 NMP，1.0~1.5 小时内升温至 220~240℃，保温 1~3 小时，再以 1.0~1.5℃/min 的速度升温至 260~280℃，保温 1~3 小时，保温毕，在 0.5~1 小时内降温至 130~150℃，得到 PPS 反应液；

（4）将步骤（3）结束后的 PPS 反应液进行离心过滤、甩干后，用与滤饼等质量的 130~150℃NMP 淋洗、甩干，再用与滤饼等质量的盐酸溶液淋洗、甩干，滤液合并收集；

（5）将步骤（4）得到的滤饼用 70~100℃去离子水进行多次洗涤，直至氯离子合格，将滤饼烘干后得到聚苯硫醚树脂；

（6）将步骤（4）得到的滤液搅拌混合，在装有分水器的精馏装置中先通过共沸精馏分离出 C5~C6 脂肪酸，然后再精馏脱除水分，最后减压蒸馏回收溶剂 NMP，蒸馏残渣可通过焚烧处理。

所述步骤（1）中的 C5~C6 脂肪酸优选为己酸、戊酸、异戊酸、2-乙基丁酸及其任意比例的混合物。

所述步骤（1）中所使用的原料以 1.0mol NaHS 为基准，C5~C6 脂肪酸的总用量为 0.1~0.5mol，NMP 用量为 2.8~3.2mol，NaOH 用量为 1.1~1.5mol。

所述步骤（2）中所使用的原料以 1.0mol NaHS 为基准，加入 NaHS 和 NMP 后，体系总 NMP 为 3.2~3.6mol。

所述步骤（3）中所使用的原料以 1.0mol NaHS 为基准，加入 PDCB 和 NMP 后，

PDCB 的量为 0.99~1.02mol，体系总 NMP 为 4.3~4.7mol。

所述步骤（4）中的盐酸淋洗过程以 1.0mol 缩聚助剂为基准，盐酸用量为 1.2~1.3mol。

本发明的核心是采用 C5~C6 脂肪酸在与氢氧化钠一起脱水时所形成的 C5~C6 脂肪酸盐为缩合反应助剂，C5~C6 脂肪酸盐在 NMP 中溶解度比氯化锂等无机酸盐和醋酸钠等短链脂肪酸盐更好，因而能更好地促进缩聚反应。在反应完成后，C5~C6 脂肪酸盐能完全溶解在 NMP 中，过滤后全部进入滤液中，经盐酸酸化重新成为游离脂肪酸。如表 1 所示，本发明所采用的 C5~C6 脂肪酸均能与水形成共沸，且在水中溶解度小，因而可以通过与水共沸的方法把 C5~C6 脂肪酸从滤液中回收出来，从而避免了助剂与氯化钠都溶于水而无法分离回收的问题。

表 1

化合物	常温下在水中的溶解度	与水形成的共沸物	
		沸点/℃	组成/%
醋酸	混溶	无共沸	
己酸	0.97	99.8	7.9
戊酸	2.4	99.6	12.1
异戊酸	4.1	99.5	18.4
2-乙基丁酸	0.22	99.7	10.2

本发明的发明效果：本发明采用 C5~C6 脂肪酸与氢氧化钠一起脱水时所形成的 C5~C6 脂肪酸盐为缩合反应助剂，以硫化钠溶液与对二氯苯为原料，N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂，经缩聚反应合成得到一种纤维级 PPS 树脂，熔体流动速率小于 125 g/10min，GPC 测定重均分子量大于 4.2×10^4 ，白度高于 90，满足纤维级聚苯硫醚树脂要求。

相对 PPS 树脂合成现有技术的回收过程，本发明的回收过程简单易控，助剂和溶剂回收率高，有利于降低生产成本，减少“三废”处理量。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明的工艺作进一步的详述。

实施例 1:

在 100L 反应釜内,加入 N-甲基-2-吡咯烷酮(以下简称 NMP)29.74Kg(300.0mol), 40%氢氧化钠 13.0Kg(130.0mol)和己酸 3.485Kg(30.0mol),在 300rpm 的搅拌速度和氮气保护下,以 2.0℃/min 的速度,升温至 120℃,保温 1 小时;保温毕,以 2.0℃/min 的速度升温至 200℃,脱除 8.74Kg 水溶液(含水量 97.88%),再降温至 130℃。加入 40%硫氢化钠 14.02Kg(100.0mol),NMP 4.09Kg(41.3mol),相同搅拌速度下,以 1.5℃/min 的速度升温至 200℃,脱除 9.71Kg 水溶液(含水量 86.59%),脱水毕,降温至 160℃。此时,体系中硫的量为 99.0mol,含水量为 87.8mol。

在上述反应釜中加入对二氯苯(以下简称 PDCB)14.55Kg(99.0mol),NMP 10.38Kg(104.8mol),用 1 小时左右时间升温至 220℃,保温 3 小时;再以 1.0℃/min 的速度升温至 260℃,保温 3 小时;保温毕,用 0.5 小时左右时间降温至 150℃。将釜内物料离心过滤、甩干,滤饼用 23.6 Kg 的 150℃NMP 淋洗、甩干,再用 23.6 Kg 的 5.6%盐酸溶液(含盐酸 36.0mol)淋洗、甩干,合并滤液,重量为 92.7Kg。

将上述酸洗后的滤饼每次用 50 Kg 100℃去离子水洗涤,共洗涤 8 次,检测水中氯离子含量已合格。将洗涤后的滤饼烘干后得到白色聚苯硫醚树脂 10.2Kg,产品测试熔体流动速率(以下简称 MFR)为 110 g/10min,GPC 测定重均分子量为 4.65×10^4 ,白度(LAB 测试结果中的 L 值)为 92.3。

将上述合并滤液加入到装有分水器、釜容积为 150L 的精馏装置中,于塔顶温度 99.0~99.8℃条件下共沸精馏分离出己酸 3.42 Kg,然后再精馏脱除水 20.2 Kg,最后减压蒸馏回收 NMP 溶剂 64.8 Kg,蒸馏残渣可通过焚烧处理。

实施例 2:

在 100L 反应釜内,加入 N-甲基-2-吡咯烷酮(以下简称 NMP)29.74Kg(300.0mol), 45%氢氧化钠 11.56Kg(130.0mol)和 2-乙基丁酸 3.485Kg(30.0mol),在 100rpm 的搅拌速度和氮气保护下,以 1.0℃/min 的速度,升温至 90℃,保温 3 小时;保温毕,以 1.0℃/min 的速度升温至 180℃,脱除 7.12Kg 水溶液(含水量 97.23%),再降温至 110℃。加入 40%硫氢化钠 14.02Kg(100.0mol),NMP 4.09Kg(41.3mol),相同搅拌速度下,以 0.7℃/min 的速度升温至 180℃,脱除 9.58Kg 水溶液(含水量 87.81%),脱水毕,降温至 140℃。此时,体系中硫的量为 99.1mol,含水量为 98.8mol。

在上述反应釜中加入对二氯苯(以下简称 PDCB)14.63Kg(99.5mol),NMP 10.28Kg(103.8mol),用 1.5 小时左右时间升温至 240℃,保温 1 小时;再以 1.5℃/min 的速度

升温至 280℃，保温 1 小时；保温毕，用 1 小时左右时间降温至 130℃。将釜内物料离心过滤、甩干，滤饼用 24.1Kg 的 130℃NMP 淋洗、甩干，再用 24.1 Kg 的 5.4% 盐酸溶液（含盐酸 36.0mol）淋洗、甩干，合并滤液，重量为 93.3Kg。

将上述酸洗后的滤饼每次用 50 Kg 70℃去离子水洗涤，共洗涤 9 次，检测水中氯离子含量已合格。将洗涤后的滤饼烘干后得到白色聚苯硫醚树脂 10.2Kg，产品测试熔体流动速率（以下简称 MFR）为 103 g/10min，GPC 测定重均分子量为 4.76×10^4 ，白度（LAB 测试结果中的 L 值）为 91.1。

将上述合并滤液加入到装有分水器、釜容积为 150L 的精馏装置中，于塔顶温度 99.0~99.7℃条件下共沸精馏分离出 2-乙基丁酸 3.41 Kg，然后再精馏脱除水 21.3 Kg，最后减压蒸馏回收 NMP 溶剂 65.8Kg，蒸馏残渣可通过焚烧处理。

实施例 3:

在 100L 反应釜内，加入 N-甲基-2-吡咯烷酮（以下简称 NMP）27.76Kg（280.0mol），40%氢氧化钠 11.0Kg（110.0mol）和戊酸 1.021Kg（10.0mol），在 200rpm 的搅拌速度和氮气保护下，以 1.5℃/min 的速度，升温至 100℃，保温 2 小时；保温毕，以 1.5℃/min 的速度升温至 190℃，脱除 7.03Kg 水溶液（含水量 97.52%），再降温至 110℃。加入 30%硫氢化钠 18.69Kg（100.0mol），NMP 5.69Kg（57.5mol），相同搅拌速度下，以 1.5℃/min 的速度升温至 190℃，脱除 14.88Kg 水溶液（含水量 87.95%），脱水毕，降温至 150℃。此时，体系中硫的量为 99.0mol，含水量为 96.3mol。

在上述反应釜中加入对二氯苯（以下简称 PDCB）148.4 Kg（101.0mol），NMP 10.78Kg（108.9mol），用 1.2 小时左右时间升温至 250℃，保温 2 小时；再以 1.0℃/min 的速度升温至 270℃，保温 2 小时；保温毕，用 0.7 小时左右时间降温至 140℃。将釜内物料离心过滤、甩干，滤饼用 23.9Kg 的 130℃NMP 淋洗、甩干，再用 23.9 Kg 的 2.0% 盐酸溶液（含盐酸 13.0mol）淋洗、甩干，合并滤液，重量为 92.9Kg。

将上述酸洗后的滤饼每次用 50 Kg 80℃去离子水洗涤，共洗涤 9 次，检测水中氯离子含量已合格。将洗涤后的滤饼烘干后得到白色聚苯硫醚树脂 10.3Kg，产品测试熔体流动速率（以下简称 MFR）为 123 g/10min，GPC 测定重均分子量为 4.21×10^4 ，白度（LAB 测试结果中的 L 值）为 93.2。

将上述合并滤液加入到装有分水器、釜容积为 150L 的精馏装置中，于塔顶温度 99.0~99.6℃条件下共沸精馏分离出戊酸 0.98 Kg，然后再精馏脱除水 21.1 Kg，最后减

压蒸馏回收 NMP 溶剂 66.7Kg, 蒸馏残渣可通过焚烧处理。

实施例 4:

在 100L 反应釜内, 加入 N-甲基-2-吡咯烷酮(以下简称 NMP) 31.92Kg (320.0mol), 50%氢氧化钠 12.0Kg (150.0mol) 和异戊酸 5.105Kg (50.0mol), 在 200rpm 的搅拌速度和氮气保护下, 以 1.5℃/min 的速度, 升温至 100℃, 保温 2 小时; 保温毕, 以 1.5℃/min 的速度升温至 190℃, 脱除 7.20Kg 水溶液 (含水量 97.82%), 再降温至 110℃。加入 50%硫氢化钠 11.22Kg (100.0mol), NMP 3.17Kg (32.0mol), 相同搅拌速度下, 以 1.5℃/min 的速度升温至 190℃, 脱除 6.24Kg 水溶液 (含水量 89.87%), 脱水毕, 降温至 150℃。此时, 体系中硫的量为 99.2mol, 含水量为 92.2mol。

在上述反应釜中加入对二氯苯 (以下简称 PDCB) 147.0 Kg (100.0mol), NMP 10.89Kg (110.0mol), 用 1.2 小时左右时间升温至 250℃, 保温 2 小时; 再以 1.0℃/min 的速度升温至 270℃, 保温 2 小时; 保温毕, 用 0.7 小时左右时间降温至 140℃。将釜内物料离心过滤、甩干, 滤饼用 23.1Kg 的 130℃NMP 淋洗、甩干, 再用 23.1 Kg 的 9.5%盐酸溶液 (含盐酸 60.0mol) 淋洗、甩干, 合并滤液, 重量为 100.2Kg。

将上述酸洗后的滤饼每次用 50 Kg 80℃去离子水洗涤, 共洗涤 10 次, 检测水中氯离子含量已合格。将洗涤后的滤饼烘干后得到白色聚苯硫醚树脂 10.1Kg, 产品测试熔体流动速率 (以下简称 MFR) 为 98 g/10min, GPC 测定重均分子量为 4.85×10^4 , 白度 (LAB 测试结果中的 L 值) 为 90.1。

将上述合并滤液加入到装有分水器、釜容积为 150L 的精馏装置中, 于塔顶温度 99.0~99.5℃条件下共沸精馏分离出异戊酸 4.95 Kg, 然后再精馏脱除水 19.2 Kg, 最后减压蒸馏回收 NMP 溶剂 71.7Kg, 蒸馏残渣可通过焚烧处理。

实施例 5:

除用 3.485 Kg 回收己酸代替实施例 1 的己酸外, 其余操作过程同实施例 1。

最后得到白色聚苯硫醚树脂 10.2Kg, 产品测试熔体流动速率 (以下简称 MFR) 为 108g/10min, GPC 测定重均分子量为 4.69×10^4 , 白度 (LAB 测试结果中的 L 值) 为 92.2。

实施例 6:

除用 3.485 Kg 回收 2-乙基丁酸代替实施例 2 的 2-乙基丁酸外,其余操作过程同实施例 2。

最后得到白色聚苯硫醚树脂 10.2Kg, 产品测试熔体流动速率(以下简称 MFR)为 105 g/10min, GPC 测定重均分子量为 4.73×10^4 , 白度(LAB 测试结果中的 L 值)为 91.3。

实施例 7:

除用 1.021 Kg 回收戊酸代替实施例 3 的戊酸外,其余操作过程同实施例 3。

最后得到白色聚苯硫醚树脂 10.3Kg, 产品测试熔体流动速率(以下简称 MFR)为 121 g/10min, GPC 测定重均分子量为 4.27×10^4 , 白度(LAB 测试结果中的 L 值)为 92.7。

实施例 8

除用 5.105 Kg 回收异戊酸代替实施例 4 的异戊酸外,其余操作过程同实施例 4。

最后得到白色聚苯硫醚树脂 10.1Kg, 产品测试熔体流动速率(以下简称 MFR)为 96 g/10min, GPC 测定重均分子量为 4.96×10^4 , 白度(LAB 测试结果中的 L 值)为 90.3。

实施例 9

在 100L 反应釜内,加入 N-甲基-2-吡咯烷酮(以下简称 NMP)29.74Kg(300.0mol), 40%氢氧化钠 13.0Kg(130.0mol)和己酸 2.323Kg(20.0mol)、2-乙基丁酸 1.162 Kg(10.0mol),在 300rpm 的搅拌速度和氮气保护下,以 2.0℃/min 的速度,升温至 120℃,保温 1 小时;保温毕,以 2.0℃/min 的速度升温至 200℃,脱除 8.59Kg 水溶液(含水量 97.38%),再降温至 130℃。加入 40%硫氢化钠 14.02Kg(100.0mol), NMP 4.11Kg(41.5mol),相同搅拌速度下,以 1.5℃/min 的速度升温至 200℃,脱除 9.74Kg 水溶液(含水量 86.33%),脱水毕,降温至 160℃。此时,体系中硫的量为 99.0mol,含水量为 88.7mol。

在上述反应釜中加入对二氯苯(以下简称 PDCB)14.55Kg(99.0mol), NMP 10.40Kg(105.1mol),用 1 小时左右时间升温至 220℃,保温 3 小时;再以 1.0℃/min 的速度升温至 260℃,保温 3 小时;保温毕,用 0.5 小时左右时间降温至 150℃。将釜内物料

离心过滤、甩干，滤饼用 23.5 Kg 的 150℃NMP 淋洗、甩干，再用 23.65Kg 的 5.6%盐酸溶液（含盐酸 36.0mol）淋洗、甩干，合并滤液，重量为 92.5Kg。

将上述酸洗后的滤饼每次用 50 Kg 100℃去离子水洗涤，共洗涤 8 次，检测水中氯离子含量已合格。将洗涤后的滤饼烘干后得到白色聚苯硫醚树脂 10.2Kg，产品测试熔体流动速率（以下简称 MFR）为 109 g/10min，GPC 测定重均分子量为 4.69×10^4 ，白度（LAB 测试结果中的 L 值）为 92.2。

将上述合并滤液加入到装有分水器、釜容积为 150L 的精馏装置中，于塔顶温度 99.0~99.8℃条件下共沸精馏分离出己酸 2.13 Kg、2-乙基丁酸 1.12 Kg，然后再精馏脱水 20.3 Kg，最后减压蒸馏回收 NMP 溶剂 64.6 Kg，蒸馏残渣可通过焚烧处理。

实施例 10

在 100L 反应釜内，加入 N-甲基-2-吡咯烷酮（以下简称 NMP）31.92Kg（320.0mol），50%氢氧化钠 12.0Kg（150.0mol）和异戊酸 2.553Kg（25.0mol）、戊酸 2.553Kg（25.0mol），在 200rpm 的搅拌速度和氮气保护下，以 1.5℃/min 的速度，升温至 100℃，保温 2 小时；保温毕，以 1.5℃/min 的速度升温至 190℃，脱除 7.23Kg 水溶液（含水量 97.28%），再降温至 110℃。加入 50%硫氢化钠 11.22Kg（100.0mol），NMP 3.18Kg（32.1mol），相同搅拌速度下，以 1.5℃/min 的速度升温至 190℃，脱除 6.30Kg 水溶液（含水量 88.98%），脱水毕，降温至 150℃。此时，体系中硫的量为 99.2mol，含水量为 92.6mol。

在上述反应釜中加入对二氯苯（以下简称 PDCB）147.0 Kg（100.0mol），NMP 11.39Kg（115.1mol），用 1.2 小时左右时间升温至 250℃，保温 2 小时；再以 1.0℃/min 的速度升温至 270℃，保温 2 小时；保温毕，用 0.7 小时左右时间降温至 140℃。将釜内物料离心过滤、甩干，滤饼用 23.2Kg 的 130℃NMP 淋洗、甩干，再用 23.2 Kg 的 9.45%盐酸溶液（含盐酸 60.0mol）淋洗、甩干，合并滤液，重量为 101.1Kg。

将上述酸洗后的滤饼每次用 50 Kg 80℃去离子水洗涤，共洗涤 10 次，检测水中氯离子含量已合格。将洗涤后的滤饼烘干后得到白色聚苯硫醚树脂 10.1Kg，产品测试熔体流动速率（以下简称 MFR）为 97 g/10min，GPC 测定重均分子量为 4.88×10^4 ，白度（LAB 测试结果中的 L 值）为 90.3。

将上述合并滤液加入到装有分水器、釜容积为 150L 的精馏装置中，于塔顶温度 99.0~99.5℃条件下共沸精馏分离出异戊酸 2.46Kg（25.0mol）、戊酸 2.48Kg，然后再精馏脱水 19.4 Kg，最后减压蒸馏回收 NMP 溶剂 71.5Kg，蒸馏残渣可通过焚烧处理。

权 利 要 求 书

1、一种纤维级聚苯硫醚树脂的合成方法，其特征在于，以硫氢化钠溶液与对二氯苯为原料，N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂，C5~C6 脂肪酸盐为缩聚助剂，经缩聚反应合成。

2、根据权利要求1所述的纤维级聚苯硫醚树脂的合成方法，其特征在于，所述的C5~C6 脂肪酸盐为己酸、戊酸、异戊酸、2-乙基丁酸及其任意比例的混合物与碱反应生成。

3、根据权利要求1或2所述的纤维级聚苯硫醚树脂的合成方法，其特征在于，所述的C5~C6 脂肪酸盐为C5~C6 脂肪酸钠盐。

4、根据权利要求3所述的纤维级聚苯硫醚树脂的合成方法，其特征在于，反应步骤如下：

(1) 在反应釜中加入NMP、40~50%NaOH水溶液、C5~C6 脂肪酸，在搅拌和氮气保护下，以1.0~2.0℃/min的速度升温至90~120℃，保温1~3小时，再以1.0~2.0℃/min的速度升温至180~200℃进行脱水，脱水毕，降温至110~130℃；

(2) 在步骤(1)结束后的反应釜中加入NaHS水溶液和NMP，搅拌和氮气保护下，以0.7~1.5℃/min的速度升温至180~200℃进行脱水，直至体系内水含量小于1.0mol/mol硫，再降温至140~160℃；

(3) 在步骤(2)结束后的反应釜中加入PDCB和NMP，1.0~1.5小时内升温至220~240℃，保温1~3小时，再以1.0~1.5℃/min的速度升温至260~280℃，保温1~3小时，保温毕，在0.5~1小时内降温至130~150℃；得到PPS反应液；

(4) 将步骤(3)结束后的PPS反应液进行离心过滤、甩干后，用与滤饼等质量的130~150℃ NMP淋洗、甩干，再用盐酸溶液淋洗、甩干，滤液合并收集；

(5) 将步骤(4)得到的滤饼用70~100℃去离子水进行多次洗涤后，烘干得到聚苯硫醚树脂。

5、根据权利要求4所述的纤维级聚苯硫醚树脂的合成方法，其特征在于，反应步骤(1)中所使用的原料以1.0mol NaHS为基准，C5~C6 脂肪酸的总用量为0.1~0.5mol，NMP用量为2.8~3.2mol，NaOH用量为1.1~1.5mol。

6、根据权利要求4所述的纤维级聚苯硫醚树脂的合成方法，其特征在于，反应步骤(2)中所使用的原料以1.0mol NaHS为基准，加入NaHS和NMP后，体系总NMP为3.2~3.6mol。

7、根据权利要求4所述的纤维级聚苯硫醚树脂的合成方法，其特征在于，反应步骤（3）中所使用的原料以 1.0mol NaHS 为基准，加入 PDCB 和 NMP 后，PDCB 的量为 0.99~1.02mol，体系总 NMP 为 4.3~4.7mol。

8、根据权利要求4所述的纤维级聚苯硫醚树脂的合成方法，其特征在于，反应步骤（4）中的盐酸淋洗过程以 1.0mol 缩聚助剂为基准，盐酸用量为 1.2~1.3mol。

9、根据权利要求4所述的纤维级聚苯硫醚树脂的合成方法，其特征在于，所述的步骤（4）得到的滤液搅拌混合，在装有分水器的精馏装置中先通过共沸精馏分离出 C5~C6 脂肪酸，然后再精馏脱除水分，最后减压蒸馏回收溶剂 NMP。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/086096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 75/02 (2006.01) 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)

IPC: C08G 75/-

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

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

CNKI; CNABS; WPI; EPODOC; CNTXT; WOTXT: ethylbutyric acid, methylbutyric acid, polyphenylene sulfide, polyarylene sulfide, polyphenylene sulphide, polyarylene sulphide, pentanoic, valeric, valerate, caproic, hexanoic, capronic, hexanoate, methylbutyric, ethylbutyric, NaSH, sodium hydrosulfide, sodium hydrosulphide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102482420 A (TORAY INDUSTRIES, INC.), 30 May 2012 (30.05.2012), description, reference example 1, and description, paragraphs 0002 and 0055	1-9
X	CN 1377375 A (PHILIPS PETROLEUM COMPANY), 30 October 2002 (30.10.2002), description, page 1, lines 6-10, and page 4, line 11 to page 6, line 20	1-3
X	WO 0039196 A1 (CONOCOPHILLIPS CO), 06 July 2000 (06.07.2000), description, lines 4-10, and page 3, line 29 to page 6, line 30	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 20 January 2014 (20.01.2014)	Date of mailing of the international search report 27 February 2014 (27.02.2014)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Dongtao Telephone No.: (86-10) 62084413

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/086096

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009057414 A (TORAY IND INC.), 19 March 2009 (19.03.2009), DWPI English abstract thereof, and description, paragraph 0044	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/086096

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102482420 A	30.05.2012	US 2012178898 A1	12.07.2012
		US 8546518 B2	01.10.2013
		KR 20120058511 A	07.06.2012
		JP 5018970 B2	05.09.2012
		IN 201201758 P4	05.04.2013
		WO 2011024879 A1	03.03.2011
		JPWO 2011024879 SX	31.01.2013
		KR 1242452 B1	12.03.2013
		CN 102482420 B	28.08.2013
CN 1377375 A	30.10.2002	BR 0013964 A	23.07.2002
		EP 1226184 A1	31.07.2002
		US 6437024 B1	20.08.2002
		AU 2111901 A	17.04.2001
		KR 20020030820 A	25.04.2002
		CN 1159350 C	28.07.2004
		DE 60026593 D1	04.05.2006
		WO 0119876 A1	22.03.2001
		JP 4738684 B2	03.08.2011
		ES 2259622 T3	16.10.2006
		DE 60026593 T2	14.12.2006
		JP 2003509545 A	11.03.2003
		EP 1226184 B1	08.03.2006
WO 0039196 A1	06.07.2000	DE 69930968 D1	24.05.2006
		KR 20010101170 A	14.11.2001
		JP 4827297 B2	30.11.2011
		JP 2002533546 A	08.10.2002
		EP 1171511 B1	19.04.2006
		KR 100669574 B1	15.01.2007
		US 6201097 B1	13.03.2001
		EP 1171511 A1	16.01.2002
		ES 2260960 T3	01.11.2006
		DE 69930968 T2	04.01.2007
JP 2009057414 A	19.03.2009	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2013/086096

A. 主题的分类

C08G75/02 (2006.01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:C08G 75/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNKI;CNABS;WPI;EPODOC;CNTXT;WOTXT;聚苯硫醚, 聚亚苯基硫醚, 聚苯基硫醚, 聚芳硫醚, 聚亚芳基硫醚, 聚芳基硫醚, 戊酸, 己酸, 乙基丁酸, 甲基丁酸, 硫化氢钠, polyphenylene sulfide, polyarylene sulfide, polyphenylene sulphide, polyarylene sulphide, pentanoic, valeric, valerate, caproic, hexanoic, capronic, hexanoate, methylbutyric, ethylbutyric, NaSH, sodium hydrosulfide, sodium hydrosulphide

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 102482420 A(东丽株式会社)30.5 月 2012(30.05.2012) 说明书参考例 1 和说明书第 0002 段和第 0055 段	1-9
X	CN 1377375 A(菲利浦石油公司)30.10 月 2002(30.10.2002) 说明书第 1 页第 6-10 行和第 4 页第 11 行至 6 页第 20 行	1-3
X	WO 0039196 A1(CONOCOPHILLIPS CO)06.7 月 2000(06.07.2000) 说明书第 4-10 行和第 3 页第 29 行至第 6 页第 30 行	1-3

☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
20.1 月 2014(20.01.2014)

国际检索报告邮寄日期
27.2 月 2014 (27.02.2014)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员

王东涛
电话号码: (86-10) **62084413**

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2013/086096

C(续). 相关文件

类 型	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	JP 2009057414 A(TORAY IND INC)19.3 月 2009(19.03.2009) 其 DWPI 英文摘要和说明书第 0044 段	1-3

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/086096

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 102482420 A	30.05.2012	US 2012178898 A1	12.07.2012
		US 8546518 B2	01.10.2013
		KR 20120058511 A	07.06.2012
		JP 5018970 B2	05.09.2012
		IN 201201758 P4	05.04.2013
		WO 2011024879 A1	03.03.2011
		JPWO2011024879S X	31.01.2013
		KR1242452 B1	12.03.2013
CN 1377375 A	30.10.2002	CN102482420 B	28.08.2013
		BR0013964 A	23.07.2002
		EP1226184 A1	31.07.2002
		US6437024 B1	20.08.2002
		AU2111901 A	17.04.2001
		KR20020030820 A	25.04.2002
		CN1159350 C	28.07.2004
		DE60026593 D1	04.05.2006
		WO0119876 A1	22.03.2001
		JP4738684 B2	03.08.2011
		ES2259622 T3	16.10.2006
		DE60026593 T2	14.12.2006
		JP2003509545 A	11.03.2003
		EP1226184 B1	08.03.2006
		DE69930968 D1	24.05.2006
WO 0039196 A1	06.07.2000	KR20010101170 A	14.11.2001
		JP4827297 B2	30.11.2011
		JP2002533546 A	08.10.2002
		EP1171511 B1	19.04.2006
		KR100669574 B1	15.01.2007
		US6201097 B1	13.03.2001
		EP1171511 A1	16.01.2002
		ES2260960 T3	01.11.2006
		DE69930968 T2	04.01.2007
		无	
JP 2009057414 A	19.03.2009	无	