

發明專利說明書

200533696

TP18915

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93140396

※ 申請日期：※IPC 分類：C08G75/02

93.12.24.

一、發明名稱：(中文/英文)

聚芳硫醚及其製法

POLYARYLENE SULFIDE AND THE PREPARING METHOD THEREOF

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

吳羽化學工業股份有限公司(吳羽化学工業株式会社)

KUREHA CHEMICAL INDUSTRY COMPANY, LIMITED

代表人：(中文/英文)(簽章)

田中宏

TANAKA, HIROSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區日本橋堀留町1丁目9番11號

9-11, Nihonbashi Horidomecho 1-chome, Chuo-ku, Tokyo Japan

國籍：(中文/英文)

日本

Japan

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

- 1.佐藤浩幸/SATO, HIROYUKI
- 2.鈴木孝一/SUZUKI, KOICHI
- 3.河間博仁/KAWAMA, HIROHITO

國 籍：(中文/英文)

- 1.~3.日本
Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.日本 2003.12.26 特願 2003-435462

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

- 1.佐藤浩幸/SATO, HIROYUKI
- 2.鈴木孝一/SUZUKI, KOICHI
- 3.河間博仁/KAWAMA, HIROHITO

國 籍：(中文/英文)

- 1.~3.日本
Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.日本 2003.12.26 特願 2003-435462

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在有機醯胺溶劑中，在鹼金屬氫氧化物的共存下，使硫源和二鹵化芳香族化合物發生聚合反應所得之聚芳硫醚及其製法。更詳細地說，本發明係關於精製以乙腈和水的混合溶劑萃取所得之萃取物〈雜質〉，使其中氮含量小於聚合物基準 50ppm，明顯降低熔融模塑時模具和塑模擠壓模的附著物之聚芳醚及其製法。

【先前技術】

聚芳硫醚(以下簡稱為(PAS))的代表即聚苯硫醚(以下簡稱為(PPS))係一種耐熱性、耐藥品性、不易燃性、機械性強度、電氣特性、大小安定性等均優異之步驟塑膠。因可藉由押出模塑、射出模塑、壓縮模塑等一般熔融加工法使 PAS 模塑形成各種模塑品、薄膜、薄片、纖維等，故可廣泛應用於電氣・電子機器、汽車機器等領域。

PAS 的代表性製造方法，例如在 N-甲基-2-吡咯烷酮(以下簡稱為(NMP))等有機醯胺溶劑中，使硫源和二鹵化芳香族化合物反應之方法。硫源係主要採用鹼金屬硫化物。亦可使用鹼金屬氫硫化物和鹼金屬氫氧化物在位反應所形成的鹼金屬硫化物作為硫源之方法。

硫源和二鹵化芳香族化合物的聚合反應係脫鹽縮聚反應，反應後產生大量的氯化鈉等鹽(亦即鹼金屬鹵化物)。因此，先前提議使用水、有機溶劑、水和有機溶劑的混合物、含介面活性劑的水等清洗液清洗由聚合製得的 PAS，以去除氯化鈉等鹽(例如特公平 6-86528 號公報、特公平

6-57747、特開平 4-139215 號公報、特公平 4-55445 號公報、及特開平 10-265575 號公報)。

另一方面，提議在有機醯胺溶劑中，在鹼金屬氫氧化物的共存下，使硫源和二鹵化芳香族化合物聚合的聚芳硫醚之製法，(例如特開平 2-302436 號公報、特開平 5-271414 號公報、特公平 6-51792 號公報、特開 2001-181394 號公報、特開平 2-160834 號公報、及特公平 6-51793 號公報)。惟這些製造方法不易設定可安定地進行聚合之條件。且，此製造方法因使用大量的鹼金屬氫氧化物，故不易抑制副反應。

在有機醯胺溶劑中，在鹼金屬氫氧化物的共存下，使硫源和二鹵化芳香族化合物聚合後，NMP 等有機醯胺溶劑和鹼金屬氫氧化物因加熱而發生反應，產生含氮原子化合物等雜質。例如 NMP 和氫氧化鈉(NaOH)反應後，使 NMP 開環並產生甲胺丁酸鈉 $[(CH_3)NH-CH_2-CH_2-CH_2-COONa]$ 。甲胺丁酸鈉係和單體成分的二鹵化芳香族化合物反應。例如甲胺丁酸鈉和對二氯苯反應後產生氯苯基甲胺丁酸鈉。

即使在聚合後的清洗步驟中精製 PAS，亦不易充分去除這類含氮原子化合物。例如使用有機溶劑或水清洗聚合步驟中製得的 PAS，藉此去除氯化鈉等副產物，更進一步，即使去除以使用三氯甲烷的索克斯果特回流萃取法萃取的低分子量成分，使其含量小於 5 重量%，以小於 4 重量%較理想，又以小於 3 重量%更佳，仍殘留含氮原子化合物等雜質。

其結果，使製得的 PAS 進行射出模塑或押出模塑後，會

發生雜質殘留在模具和塑模擠壓模等問題。這類因含氮原子化合物所引起模具和塑模擠壓模等的污染，因對模塑品的品質產生不良影響，故必須經常進行清潔。

【發明內容】

本發明的課題係提供在有機醯胺溶劑中，在鹼金屬氫氧化物的共存下，使硫源和二鹵化芳香族化合物進行聚合反應之聚芳硫醚，明顯降低由含氮原子化合物組成的雜質含量之聚芳硫醚及其製法。

本發明者們為要完成上述的課題經研究的結果，發現在有機醯胺溶劑中，在鹼金屬氢氧化物的共存下，使硫源和二鹵化芳香族化合物聚合的 PAS 之製法中，以含 1~30 重量 % 水的比率之親水性有機溶劑(以下有時稱為「含水有機溶劑」)清洗經由聚合而得的聚合物，可顯著地降低因有機醯胺溶劑的分解所產生由含氮原子化合物等產物組成的雜質之含量。

上述 1~30 重量 % 水的比率，係指相對於由聚合物和水及親水性有機溶劑組成的混合物的清洗中(水加親水性有機溶劑)之總重量，其中水所佔的百分率。

藉著定量以含 40 重量 % 乙腈和 60 重量 % 水的混合溶劑從聚合物萃取的萃取物中所含氮之含量，可客觀地評估含氮原子雜質之含量。意外發現，使用含水之有機溶劑清洗產生的 PAS 時，和分別單獨使用有機溶劑和水作為清洗液進行清洗時，降低低分子量成分的含量隻效果幾乎無明顯的差異，使用含水之有機溶劑清洗時，可明顯地降低由含氮原子化合物組成之雜質。

本發明的 PAS 係在有機醯胺溶劑中，在鹼金屬氫氧化物的共存下使硫源和二鹵化芳香族化合物聚合之 PAS 即可，無特別的限制，為要安定地進行聚合反應，並抑制熱分解反應等不良反應，聚合方法係採用(1) 加熱有機醯胺溶劑中每 1 莫耳鹼金屬氫硫化物含有 0.95~1.05 莫耳鹼金屬氫氧化物之混合物併進行脫水之脫水步驟，及(2)脫水步驟後，設置可依需求在反應系內殘留的混合物中添加鹼金屬氫氧化物和水，使每 1 莫耳含鹼金屬氫硫化物的硫源中，含 1.00~1.09 莫耳的鹼金屬氫氧化物和 0.5~2.0 莫耳的水之步驟，又，採用以特定的 2 階段步驟進行聚合反應之方法更佳。以 2 階段步驟進行聚合反應之方法例如特開平 8-183858 號公報中揭示的方法。

本發明係提供在有機醯胺溶劑中，在鹼金屬氫氧化物的共存下，使硫源和二鹵化芳香族化合物聚合的聚芳硫醚之製法中，以含 1~30 重量 % 水的親水性有機溶劑清洗經由聚合而得的聚合物，以含 40 重量 % 乙腈和 60 重量 % 水的混合溶劑萃取的萃取物中所含氮之含量係以聚合物的重量基準小於 50ppm 的回收精製聚合物的聚芳硫醚之製法。

清洗用的親水性有機溶劑，以含有 1~20 重量 % 的水之丙酮較理想。

在有機醯胺溶劑中，在鹼金屬氫氧化物的共存下，使硫源和二鹵化芳香族化合物聚合的聚芳硫醚之製法係包括

(1) 加熱有機醯胺溶劑、鹼金屬氫硫化物、及每 1 莫耳鹼金屬氫硫化物中含 0.95~1.05 莫耳鹼金屬氫氧化物之混合物使進行反應，使至少部分的含水留出物從含混合物的

反應系內排出至反應系外之脫水步驟，

(2) 脫水步驟後，設置可依需求在反應系內殘留的混合物中添加鹼金屬氫氧化物和水，使每 1 莫耳含鹼金屬氫硫化物的硫源(以下稱為「置入硫源」)中，含 1.00~1.09 莫耳的鹼金屬氫氧化物和 0.5~2.0 莫耳的水之步驟，

(3) 在混合物中添加二鹵化芳香族化合物，在有機醯胺溶劑中，使硫源和二鹵化芳香族化合物於 170~270℃ 的溫度進行聚合反應，產生二鹵化芳香族化合物的轉換率為 50~98% 的預聚物之前段聚合步驟，及

(4) 前段聚合步驟後，調整反應系內的水量使每 1 莫耳的置入硫源中含 2.0~10 莫耳的水，並加熱至 245~290℃ 繼續聚合反應之後段聚合步驟，

等各步驟之製造方法較理想。

又，本發明係提供在有機醯胺溶劑中，在鹼金屬氫氧化物的共存下，使硫源和二鹵化芳香族化合物聚合之聚芳硫醚，以含 40 重量 % 乙腈和 60 重量 % 水的混合溶劑萃取的萃取物中所含氮之含量係以聚合物的重量基準小於 50ppm 之聚芳硫醚。

【實施方式】

1. 硫源：

本發明中使用鹼金屬氫硫化物作為硫源。鹼金屬氫硫化物，例如氫硫化鋰、氫硫化鈉、氫硫化鉀、氫硫化銣、氫硫化銻、及其中 2 種以上的混合物等。鹼金屬氫硫化物，係可使用酐、水合物、水溶液等任一種。從工業上容易取得的觀點，以其中的氫硫化鈉及氫硫化鋰較理想。又，從

處理操作和計量的觀點，使用水溶液等水性混合物(亦即具流動性的水的混合物)較理想。

通常，在鹼金屬氫硫化物的製造步驟中，生成少量鹼金屬硫化物等副產物。本發明使用的鹼金屬氫硫化物中，亦可含有少量的鹼金屬硫化物。此時鹼金屬氫硫化物和鹼金屬硫化物的總莫耳量係脫水步驟後的置入硫源。

鹼金屬氫氧化物，例如氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銣、氫氧化銻、及其中 2 種以上的混合物等。其中以氫氧化鈉及氫氧化鋰較理想。鹼金屬氫氧化物係使用為水溶液等水性混合物較理想。

本發明的製造方法中，脫水步驟中該去除的水分例如水合水、水溶液的水介質、及鹼金屬氫硫化物和鹼金屬氫氧化物反應產生的副產物水等。

2. 二鹵化芳香族化合物：

本發明中使用的二鹵化芳香族化合物，係於芳香環上含有直接鍵結的 2 個鹵原子之二鹵化芳香族化合物。二鹵化芳香族化合物之具體例，例如鄰-二鹵化苯、間-二鹵化苯、對-二鹵化苯、二鹵化甲苯、二鹵化萘、甲氧基二鹵化甲苯、二鹵化聯苯、二鹵化苯甲酸、二鹵化二苯醚、二鹵化二苯磺、二鹵化二苯磺、二鹵化二苯酮等。

其中，鹵原子係指氟、氯、溴、碘等各原子，相同二鹵化芳香族化合物中，2 個鹵原子可相同或不同。這些二鹵化芳香族化合物，可分別單獨使用或 2 種以上混合使用。

相對於脫水步驟後反應系內殘留的硫源 1 莫耳，二鹵化芳香族化合物的添加量一般為 0.90~1.50 莫耳，以 0.95~1.20

莫耳較理想，又以 1.0~1.09 莫耳更適當。

3. 分子量調節劑、支化・交聯劑：

爲要在 PAS 形成特定結構的末端或調節聚合反應和分子量，可併用單鹵化化合物(非芳香族化合物亦可)。爲要產生分支或交聯聚合體，可併用例如鍵結 3 個以上的鹵原子之多鹵化化合物(非芳香族化合物亦可)、含活性氫之鹵化芳香族化合物、及鹵化芳香族硝化合物。作爲分支・交聯劑的多鹵化化合物例如三鹵化苯。

4. 有機醯胺溶劑：

本發明中使用非質子性極性有機溶劑的有機醯胺溶劑作爲脫水反應及聚合反應的溶劑。較理想的有機醯胺溶劑係高溫下對鹼具安定性者。

有機醯胺溶劑之具體例，例如 N' N-二甲基甲醯胺、N' N-二甲基乙醯胺等醯胺化合物；N-甲基- ϵ -己內醯胺等 N-烷基己內醯胺化合物；N-甲基-2-吡咯烷酮、N-環己基-2-吡咯烷酮等 N-烷基吡咯烷酮化合物或 N-環烷基吡咯烷酮化合物；1,3-二烷基-2-咪唑二酮等 N,N-二烷基咪唑二酮化合物；四甲基尿素等四烷基尿素化合物；六甲基磷酸三醯胺等六烷基磷酸三醯胺化合物等。這些有機醯胺溶劑可分別單獨使用或 2 種以上混合使用。

這些有機醯胺溶劑中，以 N-烷基吡咯烷酮化合物、N-環烷基吡咯烷酮化合物、N-烷基己內醯胺化合物、及 N,N-二烷基咪唑二酮化合物較理想，尤以 N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基- ϵ -己內醯胺、及 1,3-二烷基-2-咪唑二酮特別適用。本發明中使用於聚合反應的有機醯胺溶劑之用量，每 1 莫

耳硫源通常為 0.1~10kg 的範圍。

5. 聚合助劑：

本發明中為要促進聚合反應在短時間內製得高聚合度的 PAS，可依需求使用各種聚合助劑。聚合助劑之具體例，例如一般公知的 PAS 的聚合助劑即有機磺酸金屬鹽、鹵化鋰、有機羧酸金屬鹽、磷酸鹼金屬鹽等。其中，有機羧酸金屬鹽因低價特別理想。聚合助劑的用量係依使用的化合物種類而異，相對於 1 莫耳置入的硫源，一般為 0.01~10 莫耳。

6. 脫水步驟：

在聚合步驟之前設置脫水步驟以調節反應系內的水份量。理想的脫水步驟係於惰性氣體的環境下，加熱含有機醯胺溶劑、鹼金屬氫硫化物、和鹼金屬氫氧化物之混合物，利用蒸餾將水排至反應系外之方法。

本發明的脫水步驟中，加熱每 1 莫耳有機醯胺溶劑、鹼金屬氫硫化物、及鹼金屬氫硫化物含 0.95~1.05 莫耳的鹼金屬氫氧化物之混合物，使至少部分的鹼金屬氫硫化物和鹼金屬氫氧化物反應轉換成鹼金屬硫化物，同時，從含有混合物的反應系內排出至少部分含水的餾出物至反應系外較理想。

此步驟中，若每 1 莫耳的置入鹼金屬氫硫化物的鹼金屬氫氧化物之莫耳比過小，則脫水步驟中散逸的硫成分(硫化氫)的量增多，減少置入硫源量導致生產性低落，脫水後殘留的置入硫源中，因多硫化成分增加而發生異常反應，容易引起生成的 PAS 的品質低落。每 1 莫耳置入鹼金屬氫硫

化物的鹼金屬氫氧化物之莫耳比過大，則有機醯胺溶液易發生變質，不易安定地進行聚合反應，使生成的 PAS 的品質低落。此步驟中每 1 莫耳的置入鹼金屬氫硫化物的鹼金屬氫氧化物之理想莫耳比係 0.96~1.04。

通常，鹼金屬氫硫化物中含有少量的鹼金屬硫化物，硫源量係鹼金屬氫硫化物和鹼金屬硫化物之總量。即使鹼金屬氫硫化物含有鹼金屬硫化物，亦可作為 PAS 的原料。即使混入少量的鹼金屬硫化物，以鹼金屬氫硫化物的含量(分析值)為基準，算出和鹼金屬氫氧化物的莫耳比，可調整其莫耳比。

在脫水步驟中，使由水合水(結晶水)和水介質、副產水等組成的水分進行脫水，使其在需要量的範圍內。在脫水步驟中進行脫水，使聚合反應系的共存水份量相對於 1 莫耳硫源約為 0.5~2.0 莫耳較理想。脫水步驟中，水分含量過少時，亦可在聚合步驟前添加水，以調節適當的水份量。

通常在室溫~300℃的條件下將這些原料放入反應槽，又以室溫~200℃的範圍內進行。放入原料的順序不拘，又亦可在脫水操作途中放入各原料。脫水步驟中使用的溶劑係有機醯胺溶劑。此溶劑和聚合步驟中使用的有機醯胺溶劑相同較理想，尤以 N-甲基-2-吡咯烷酮特別適用。相對於每 1 莫耳放入反應槽的硫源，有機醯胺溶劑的用量為 0.1~10kg。

脫水操作，係使放入反應槽內的原料混合物在通常小於 300℃，較理想為 100~250℃的條件下進行加熱，進行時間通常為 15~24 小時，以 30 分鐘~10 小時更佳。加熱方法例

如維持定溫的方法、階段性或連續性的升溫方法、或組合二者的方法。可利用批式、連續式、或二種的組合方式進行脫水步驟。

進行脫水步驟的裝置可和後述聚合步驟中使用的反應槽(反應罐)相同或相異。又，此裝置的材質以鈦等耐蝕性材料較理想。脫水步驟中，通常部分的有機鹽胺溶劑會和水一同排至反應槽外。此時，硫化氫以氣體的方式排至反應系外。

脫水步驟中，藉由加熱處理使鹼金屬氫氧化物和有機鹽胺溶劑進行反應，而產生鹼金屬烷基胺基烷基羧酸酯，接著，鹼金屬氫硫化物形成和鹼金屬烷基胺基烷基羧酸酯的配位化合物，而存在於反應系內。另一方面，部分的鹼金屬氫硫化物和水反應產生硫化氫和鹼金屬氫氧化物，產生的硫化氫被排至反應系外。硫化氫被排至反應系外，使反應系內的硫源減少。因此，測定脫水步驟中硫化氫的散逸量，正確地算出反應系內殘留的硫源量，對調整鹼金屬氫氧化物和二鹵化芳香族化合物的莫耳比相當重要。

7. 置入步驟：

本發明的脫水步驟後，在反應系內殘留的混合物中，依需求添加鹼金屬氫氧化物和水，使每 1 莫耳含鹼金屬氫硫化物和鹼金屬硫化物的硫源(置入硫源)中，含有 1.00~1.09 莫耳的鹼金屬氫氧化物和 0.5~2.0 莫耳的水較理想。其中，依據〔置入硫源〕=〔總置入硫莫耳〕-〔脫水後散逸的硫莫耳〕之式，可算出置入硫源的量。置入硫源的量亦可稱為「有效 S」量。聚合反應時會消耗硫源，計算和其他成

份的莫耳比時，以置入步驟中的「置入硫源」的量(有效 S 量)為基準。

脫水步驟中硫化氫散逸後，經過平衡反應產生鹼金屬氫氧化物，而殘留於反應系內。因此，正確地把握其量，決定置入步驟中相對於鹼金屬氫氧化物的硫源之莫耳比乃必要之事。

每 1 莫耳硫源的鹼金屬氫氧化物的莫耳比過大時，增加有機醯胺溶劑的變質，亦引發聚合時的異常反應和分解反應。又此莫耳比過小時，經常引發生成 PAS 的產率低落和品質低落。每 1 莫耳硫源的鹼金屬氫氧化物的莫耳比為 1.01~1.08 莫耳較理想，又以 1.015~1.075 莫耳更佳。在鹼金屬氫氧化物稍微過剩的情形下進行聚合反應，可安定地進行聚合反應又可製得高品質的 PAS 較理想。

8. 聚合反應：

進行聚合反應的方法，係於脫水步驟結束後的混合物中放入二鹵化芳香族化合物，在有機醯胺溶劑中加熱硫源和二鹵化芳香族化合物。使用的聚合槽不同於脫水步驟中使用的反應槽時，將脫水步驟後的混合物和二鹵化芳香族化合物放入聚合槽。可依需求在脫水步驟後、聚合步驟前，調整有機醯胺溶劑量和共存水份量等。又，亦可在聚合步驟前或聚合步驟中添加聚合助劑等其他添加物。

通常於 10~350℃，較理想為 120~330℃ 的溫度下，混合脫水步驟結束後收得的混合物和二鹵化芳香族的化合物。將各成分放入聚合槽時，放入的順序無特別的限制。放入的方法，例如兩成分少量地逐漸放入之方法，或兩成分一

同放入之方法。

通常，在 170~290℃ 的條件下以 2 階段步驟進行聚合反應較理想。加熱方法，例如可採用維持定溫之方法、階段地或連續地升溫之方法、或組合兩種方法等。聚合反應時間通常為 10 分鐘~72 小時，以 30 分鐘~48 小時更理想。相對於每 1 莫耳的聚合步驟中的置入硫源，聚合步驟中有機醯胺溶劑的用量通常為 0.1~10kg，較理想為 0.15~1kg。只要在此範圍內，聚合反應進行期間其用量發生變化亦無妨。

相對於 1 莫耳的置入硫源，聚合反應開始時的共存水份量為 0.5~2.0 莫耳較理想。聚合反應進行期間，增加共存水分量較理想。

理想的本發明的製造方法，係以聚合步驟中包括

(1) 在相對於 1 莫耳的置入硫源有 0.5~2.0 莫耳水的共存下，加熱含有有機醯胺溶劑、硫源、二鹵化芳香族化合物、和規定莫耳比的鹼金屬氫氧化物之反應混合物，使其溫度為 170~270℃ 以進行聚合反應，二鹵化芳香族化合物的轉換率為 50~98% 生成預聚物之前段聚合步驟，及

(2) 調整反應系內的水量使每 1 莫耳的置入硫源有 2.0~10 莫耳的水共存，並加熱至 245~290℃ 繼續聚合反應之後段聚合步驟

至少 2 階段之聚合步驟進行聚合反應。在前段聚合步驟中，於 310℃ 生成以剪斷速度 1216 sec^{-1} 測定的熔融黏度為 0.5~30 Pa·s 之預聚物較理想。

為要降低生成聚合物中副產食鹽和雜質的量及回收粒狀的聚合物，亦可在聚合反應的後期或結束時添加水以增加

水分。可利用批式、連續式、或組合兩種方式進行聚合反應。採用批式聚合時，為要縮短聚合循環的時間，亦可採取使用 2 個以上的反應槽之方式。

9. 後處理步驟：

本發明的製造方法中，聚合反應後的後處理係除了設置以含水有機溶劑清洗的步驟之外，可依常法進行。例如聚合反應結束後，冷卻的生成物泥以水稀釋或不稀釋後，重複進行過濾篩別、清洗。過濾再進行乾燥，藉此，可回收 PAS。本發明的製造方法，為要可產生粒狀聚合物，藉由使用篩子進行篩分的方法，可將粒狀聚合物從反應液分離，因可容易地從副產物和寡聚物等分離較理想。

本發明的製造方法係包括使用含 1~30 重量%比率的水之親水性有機溶劑清洗生成聚合物之步驟。親水性有機溶劑可為非質子性有機溶劑或質子性有機溶劑。非質子性有機溶劑例如丙酮等酮類；乙腈等腈類；N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺等有機醯胺類等。質子性有機溶劑例如甲醇、乙醇、丙醇等醇類。這些親水性有機溶劑可分別單獨使用，或 2 種以上混合使用。

這些親水性有機溶劑中，丙酮因去除含氮原子化合物組成的雜質之效果優異較理想。丙酮的經濟性和安全性亦優異。惟，丙酮單獨(無水丙酮)之去除含氮原子化合物的效果相當不良。使用含有水的丙酮(含水丙酮)作為清洗液時，較理想的水含量為 1~20 重量%，又以大於 2 重量%小於 20 重量%更佳。

使用為清洗液的含水有機溶劑，其中的水含量若過少，

則不易充分地去除含氮原子化合物組成的雜質。含水有機溶劑的水含量若過多，則降低 PAS 中所含低分子量成分(使用三氯甲烷的索克斯果萃取法萃取的成分)的去除效率。

本發明使用這類的含水有機溶劑充分地清洗，使以乙腈 / 水 (40 重量 % / 60 重量 %) 的混合溶劑萃取的萃取物中所含氮的含量，以聚合物的重量為基準小於 50ppm，以小於 40ppm 較理想，又以小於 30ppm 更佳，以小於 25ppm 特別理想。此氮含量的下限為 1ppm 或 2ppm。

除了以這類含水有機溶劑進行清洗，亦可使用不含水的有機溶劑、或含大量水的有機溶劑、水、高溫水等進行清洗。又，亦可使生成的 PAS 進行酸處理(酸清洗)、以氯化銨等鹽處理。

10. 聚芳硫醚：

依據本發明的製造方法，可製得以本說明書中規定的測定法(實例中記載)定量之來自雜質的氮含量，以 PAS 的重量為基準小於 50ppm 之 PAS。來自雜質的氮含量若過多，PAS 進行射出模塑時會導致散逸成份量過多，模塑品易發生不良的外觀，增加雜質附著於模具之量，明顯地降低模塑加工時的作業性。來自雜質的氮含量若過多，PAS 進行押出模塑時容易污染塑模擠壓模。本發明的 PAS 因揮發分的產量少，適用於期待抑制揮發分的電子機器等領域。

本發明的 PAS 的熔融黏度(溫度 310℃, 以剪切速度 1216sec^{-1} 測定)通常為 $1\sim3000\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，較理想為 $3\sim2000\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，又以 $10\sim1500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 更佳。

較理想的本發明的 PAS，係以使用三氯甲烷的索克斯果

特萃取法萃取的低分子量成分之含量小於 5.0 重量%，以小於 4.0 重量%更佳，又以小於 3.0 重量%特別適當。

本發明的 PAS，可利用射出模塑和押出模塑等方法，模塑形成各種模塑品。PAS 中又以 PPS 特別理想。

發明的效果

根據本發明，可製得明顯降低因有機鹼胺溶劑和鹼金屬氫氧化物反應產生的含氮原子化合物組成的雜質量之 PAS。本發明的 PAS 因極少發生由含氮原子化合物造成的模具和塑模擠壓模等的污染，故適用於以射出模塑和押出模塑等方法製造各種模塑品。

實例

以下，舉實例及比較例更具體地說明本發明。其物性及特性之測定方法如下所示。

(1) 產率

聚合物的產率，係假定脫水步驟後存在於反應罐中的全部有效硫成分轉換成聚合物時的聚合物重量(理論量)為基準值，計算相對於此基準值實際回收的聚合物重量之比例(重量%)。

(2) 熔融黏度

使用約 20g 的乾燥聚合物，以東洋精機製卡比樂 1-C 測定熔融黏度。此時，毛細管係使用 1mm Φ x 10mmL 的扁平壓模，設定溫度為 310℃。將聚合物試驗品放入裝置，維持 5 分鐘後，測定剪切速度為 1216sec⁻¹時的熔融黏度。

(3) 聚合物中來自雜質的氮含量

在 50ml 的容量燒瓶中加入 2.0g 試驗品、及 40ml 乙腈和

水的混合溶劑[乙腈:水=40:60(重量%)]。以超音波洗淨進行30分鐘萃取操作，使含萃取物的混合溶劑乾燥，回收萃取物。使用微量氮硫分析計(艾斯塔克股份公司製,機種「ANTEK7000」)測定萃取物中氮的含量。氮含量表示為對試驗品(聚合物)換算值。

(4) 低分子量成分的定量(索克斯果特萃取)

使用50ml三氯甲烷作為萃取溶劑，使約10g的聚合物進行索克斯果特萃取。萃取時間為6小時。萃取結束後，以回轉蒸發器使溶劑蒸發，於60℃進行2小時的真空乾燥後，測定殘留在燒瓶的萃取物的重量，以此重量和萃取時使用的聚合物的重量為基準，計算聚合物中的低分子量成分之含有率。

(5) 產生氣體

在試驗管中放入4g試驗品和SUS試驗片，於乾式遮斷槽中加熱保持在280℃3小時。其次，將試驗管放置於室溫10小時後，以眼睛觀察附著於SUS試驗片表面的脂量，以下述的標準進行評估。

A: 少

B: 稍多

C: 多

實例 1

1. 脫水步驟

在鈦製的20公升高壓鍋(反應罐)中，放入1,803g的依據碘測定法分析值62.38重量%的氫硫化鈉(NaSH)水溶液[硫分(S)為20.06莫耳，以中和滴定法NaSH分析值為59.42重

量 % (19.11 莫耳) , 硫化鈉 (Na_2S) 含量為 0.95 莫耳。]、1,045g 的 74.08 重量 % 的氫氧化鈉 (NaOH) 水溶液 (NaOH 含量為 19.35 莫耳) 、和 6,702g 的 N-甲基-2-吡咯烷酮 (以下簡稱為「NMP」) 。氫硫化鈉和硫化鈉組成的硫源表示為「S」, 脫水前的 $\text{NaOH} / \text{NaSH} = 1.01$ (莫耳 / 莫耳) , $\text{NaOH} / \text{S} = 0.96$ (莫耳 / 莫耳) 。

以氮氣取代後, 進行攪拌的同時以 2.5 小時的時間緩慢地昇溫至 200°C , 蒸餾出 824.3g 之水和 829.7g 之 NMP。此時, 散逸 0.38 莫耳的硫化氫 (H_2S)。因此, 脫水步驟後反應罐內的有效 S 量為 19.68 莫耳。 H_2S 的散逸分相當於 1.91 莫耳的置入 S。

2. 置入步驟

上述脫水步驟後, 使含 19.68 莫耳的有效 S 之反應罐冷卻至 170°C , 加入 2,951g 對二氯苯 (以下簡稱為「pDCB」) [$\text{pDCB} / \text{有效 S} = 1.060$ (莫耳 / 莫耳)]、2,000g 的 NMP、及 97g 水 [罐內的總計水量 / 有效 S = 1.50 (莫耳 / 莫耳)] , 又加入 7.44g 純度 97% 的 NaOH , 使反應罐內 $\text{NaOH} / \text{有效 S} = 1.060$ (莫耳 / 莫耳) 。藉由 H_2S 的散逸, 使反應罐內含有生成的 NaOH (0.76 莫耳) 。

3. 聚合步驟

使反應罐具有的攪拌機以 250ppm 的轉速進行攪拌, 於 220°C 反應 1 小時, 之後的 30 分鐘間升溫至 230°C , 再於 230°C 反應 1.5 小時 (前段聚合步驟) 。之後, 將攪拌機的攪拌數提昇至 400ppm, 繼續進行攪拌的同時, 將 461.0g 的水壓入反應罐內 [罐內的總計水量 / 有效 S = 2.80 (莫耳 / 莫耳)]

耳)]，升溫至 260℃ 進行 5.0 小時反應(後段聚合步驟)。

4. 後處理步驟

反應結束後，取樣 1596.5g 的冷卻至室溫的反應混合物，並通過 100 篩眼的篩子，篩分出粒狀聚合物。使成為相對於理論聚合物回收量的 5 倍的清洗液量，以 57.2g 的離子交換水和 1086.5g 的丙酮的混合溶液清洗分離的聚合物 30 分鐘。此時的混合溶劑清洗液中的含水率為 5 重量%。

實施 2 次上述的清洗後，以 1143.7g 的離子交換水清洗(清洗時間為 20 分鐘)共進行 3 次。之後，在 1143.7g 的離子交換水中添加 3.43g 的醋酸調製 0.3 重量%醋酸水，以此醋酸水清洗 30 分鐘，再以 1143.7g 的離子交換水清洗(清洗時間為 20 分鐘)共進行 4 次，製得洗淨聚合物。在清洗液的液溫為室溫的條件下進行各清洗。使用 100 篩眼的篩子進行清洗後的過濾。各步驟中，過濾後的濾渣中的含液率為 40~60 重量%。於 105℃ 使經過清洗的聚合物進行 13 小時乾燥。如此製得的精製聚合物之產率為 92%。結果如表 1 所示。

實例 2

1. 脫水步驟

在鈦製的 20 公升高壓鍋(反應罐)中，放入 1,951g 的依據碘測定法分析值 63.44 重量%的氫硫化鈉(NaSH)水溶液[硫分(S)為 22.08 莫耳，以中和滴定法 NaSH 分析值為 61.86 重量%(21.53 莫耳)，硫化鈉(Na₂S)含量為 0.55 莫耳。]、1,151g 的 74.78 重量%的氫氧化鈉(NaOH)水溶液(NaOH 含量為 21.53 莫耳)、和 6,701g 的 NMP。氫硫化鈉和硫化鈉組成的

硫源表示為「S」，脫水前的 $\text{NaOH} / \text{NaSH} = 1.00$ (莫耳 / 莫耳)， $\text{NaOH} / \text{S} = 0.97$ (莫耳 / 莫耳)。

以氮氣取代後，進行攪拌的同時以 2.5 小時的時間緩慢地昇溫至 200°C ，蒸餾出 852.8g 水和 852.8g NMP。此時，散逸 0.40 莫耳的硫化氫 (H_2S)。因此，脫水步驟後反應罐內的有效 S 量為 21.68 莫耳。 H_2S 的散逸分相當於 1.79 莫耳的置入 S。

2. 置入步驟

上述脫水步驟後，使含 21.68 莫耳的有效 S 之反應罐冷卻至 170°C ，加入 3,347g pDCB [$\text{pDCB} / \text{有效 S} = 1.050$ (莫耳 / 莫耳)]、2,284g 的 NMP、及 114g 水 [罐內的總計水量 / 有效 $\text{S} = 1.50$ (莫耳 / 莫耳)]，又加入 16.12g 純度 97% 的 NaOH ，使反應罐內 $\text{NaOH} / \text{有效 S} = 1.054$ (莫耳 / 莫耳)。藉由 H_2S 的散逸，使反應罐內含有生成的 NaOH (0.78 莫耳)。

3. 聚合步驟

使反應罐具有的攪拌機以 250ppm 的轉速進行攪拌，於 220°C 反應 1 小時，之後的 30 分鐘間升溫至 230°C ，再於 230°C 反應 1.5 小時 (前段聚合步驟)。之後，將攪拌機的攪拌數提昇至 400ppm，繼續進行攪拌的同時，將 441.5g 的水壓入反應罐內 [罐內的總計水量 / 有效 $\text{S} = 2.63$ (莫耳 / 莫耳)]，升溫至 255°C 進行 4.0 小時反應 (後段聚合步驟)。

4. 後處理步驟

除了將水 / 丙酮的混合溶劑清洗中的含水率更改為 3 重量 % 之外，以和實例 1 相同的方法進行聚合物的清洗、乾燥。如此製得的精製聚合物的產率為 92%。結果如表 1 所示。

實例 3

1. 脫水步驟

在鈦製的 20 公升高壓鍋(反應罐)中，放入 1,801g 的依據碘測定法分析值 62.12 重量 % 的氫硫化鈉(NaSH)水溶液[硫分(S)為 19.96 莫耳，以中和滴定法 NaSH 分析值為 59.5 重量%(19.12 莫耳)，硫化鈉(Na_2S)含量為 0.84 莫耳]、1,032g 的 73.95 重量 % 的氫氧化鈉(NaOH)水溶液(NaOH 含量為 19.08 莫耳)、和 6,009g 的 NMP。氫硫化鈉和硫化鈉組成的硫源表示為「S」，脫水前的 $\text{NaOH} / \text{NaSH} = 1.00$ (莫耳 / 莫耳)， $\text{NaOH} / \text{S} = 0.96$ (莫耳 / 莫耳)。

以氮氣取代後，進行攪拌的同時以 2.5 小時的時間緩慢地昇溫至 200°C ，蒸餾出 831.2g 水和 791.7g NMP。此時，散逸 0.39 莫耳的硫化氫(H_2S)。因此，脫水步驟後反應罐內的有效 S 量為 19.57 莫耳。 H_2S 的散逸分相當於 1.97 莫耳的置入 S。

2. 置入步驟

上述脫水步驟後，使含 19.57 莫耳的有效 S 之反應罐冷卻至 170°C ，加入 2,920g pDCB [$\text{pDCB} / \text{有效 S} = 1.015$ (莫耳 / 莫耳)]、3,589g 的 NMP、及 167g 水[罐內的總計水量 / 有效 $\text{S} = 1.70$ (莫耳 / 莫耳)]，又加入 17.1g 純度 97% 的 NaOH ，使反應罐內 $\text{NaOH} / \text{有效 S} = 1.060$ (莫耳 / 莫耳)。藉由 H_2S 的散逸，使反應罐內含有生成的 NaOH (0.79 莫耳)。

3. 聚合步驟

使反應罐具有的攪拌機以 250ppm 的轉速進行攪拌，於 220°C 反應 4.5 小時(前段聚合步驟)。之後，將攪拌機的攪

拌數提昇至 400ppm，繼續進行攪拌的同時，將 606.4g 的水壓入反應罐內[罐內的總計水量/有效 $S=3.42$ (莫耳/莫耳)]，升溫至 255℃ 進行 3.0 小時反應(後段聚合步驟)。

4. 後處理步驟

以和實例 1 相同的方法進行聚合物的清洗、乾燥。如此製得的精製聚合物的產率為 89%。結果如表 1 所示。

實例 4

以和實例 1 完全相同的操作實施脫水步驟至聚合步驟。反應結束後，除了將水/丙酮的混合溶劑清洗中的含水率更改為 20 重量%之外，以和實例 1 相同的方法進行聚合物的清洗、乾燥。結果如表 1 所示。

比較例 1

以和實例 1 完全相同的操作實施脫水步驟至聚合步驟。反應結束後，除了以 100% 試藥的丙酮(含水率小於 1 重量%)實施有機溶劑清洗之外，以和實例 1 相同的方法進行聚合物的清洗、乾燥。結果如表 1 所示。

比較例 2

以和實例 2 完全相同的操作實施脫水步驟至聚合步驟。反應結束後，以和比較例 1 相同的方法進行聚合物的清洗、乾燥。結果如表 1 所示。

比較例 3

以和實例 2 完全相同的操作實施脫水步驟至聚合步驟。反應結束後，取樣 1611g 的冷卻至室溫的反應混合物，並通過 100 篩眼的篩子，篩分出粒狀聚合物。使成為相對於理論聚合物回收量的 5 倍的清洗液量，以 1151.4g 的離子交

換水清洗分離的聚合物(清洗時間為 20 分鐘)共進行 5 次。之後，在 1151.4g 的離子交換水中添加 3.45g 的醋酸調製 0.3 重量 % 醋酸水，以此醋酸水清洗 30 分鐘，再以 1151.4g 的離子交換水清洗(清洗時間為 20 分鐘)共進行 4 次，製得洗淨聚合物。在清洗液的液溫為室溫的條件下進行各清洗。使用 100 篩眼的篩子進行清洗後的過濾。各步驟中，過濾後的濾渣中的含液率為 40~60 重量 %。於 105℃ 使經過清洗的聚合物進行 13 小時乾燥。結果如表 1 所示。

表 1

	實例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
清洗液 水/(水+丙酮)(wt%)	5	3	5	20	0	0	100
熔融黏度(Pa·s)	126	29	250	120	133	31	28
索克斯果特萃取量(低分子量成份量)(wt%)	2.2	2.6	2.0	2.5	2.0	2.7	3.6
來自雜質的氮含量(ppm)	15	22	13	4	111	125	120
產生氣體(脂附著量)	A	A	A	A	B	B	C

(註解)

(1) 來自雜質的氮含量：對聚合物換算值。

(2) 產生氣體(脂附著量)：A = 少量, B = 稍多量, C = 多量

從表 1 的結果清楚可知，本發明的 PAS(實例 1~4)中，利用索克斯果特萃取測定的低分子量成份的含量，和以有機溶劑清洗的比較例 1~2 的 PAS 相當，或稍多量，明顯地降低來自雜質的氮含量。其結果，本發明的 PAS 可明顯地抑制由含氮化合物組成的雜質引起的雜質散逸和附著於模塑機

應用於產業上的可能性

本發明的 PAS，直接或經過氧化交聯後，單獨或依需求配合各種無機填充劑、纖維狀填充劑、各種合成樹脂，可模塑製造各種的射出模塑品和薄片、薄膜、纖維、管子等押出模塑品。

五、中文發明摘要：

本發明係關於聚芳硫醚之製法，其係於有機醯胺溶劑中，在鹼金屬氫氧化物的共存下，使硫源和二鹵化芳香族化合物聚合的聚芳硫醚之製法中，藉由含 1~30 重量 % 水的親水性有機溶劑清洗經由聚合而得的聚合物，回收以含 40 重量 % 乙腈和 60 重量 % 水的混合溶劑萃取的萃取物中氮含量小於聚合物的重量基準 50ppm 的精製聚合物的聚芳硫醚；及以含 40 重量 % 乙腈和 60 重量 % 水的混合溶劑萃取的萃取物中氮含量小於聚合物的重量基準 50ppm 之聚芳硫醚。

六、英文發明摘要：

This invention is related to a method for preparing polyarylene sulfide comprising washing a polymer which is obtained by polymerizing sulfur matrix with dihalo-aromatic compounds in presence of alkali metal hydroxide in an amide solvent, with hydrophilic organic solvents containing 1~30 weight% of water, then extracting the polymer from the mixed solvent comprising 40 weight% of acetonitrile and 60 weight% of water and resulting a polyarylene sulfide having the amount of nitrogen contained in the polymer of less than 50ppm based on the weight of polymer; and related to a polyarylene sulfide, which is obtained by extracting the polymer from the mixed solvent comprising 40 weight% of acetonitrile and 60 weight% of water and resulting a polyarylene sulfide having the amount of nitrogen contained in the polymer of less than 50ppm based on the weight of purified polymer.

十、申請專利範圍：

- 1.一種聚芳硫醚之製法，其特徵係在有機醯胺溶劑中，在鹼金屬氫氧化物的共存下，使硫源和二鹵化芳香族化合物聚合的聚芳硫醚之製法中，藉由含 1~30 重量%比率的水之親水性有機溶劑清洗經由聚合而得的聚合物，回收以含 40 重量%乙腈和 60 重量%水的混合溶劑萃取的萃取物中回收氮含量小於聚合物的重量基準 50ppm 的精製聚合物的聚芳硫醚之製法。
- 2.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中重複 2 次以上以含水的親水性有機溶劑進行清洗。
- 3.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中親水性有機溶劑係酮類、腈類、有機醯胺類、醇類、或其中 2 種以上的混合物。
- 4.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中含水的親水性有機溶劑係含 1~20 重量% 比率的水之丙酮。
- 5.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中含水的親水性有機溶劑係含水量大於 2 重量% 小於 20 重量% 比率之丙酮。
- 6.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中回收以含 40 重量% 乙腈和 60 重量%水的混合溶劑萃取的萃取物中回收氮含量小於聚合物的重量基準 25ppm 之精製聚合物。
- 7.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中回收以使用三氯甲烷的索克斯果特萃取法萃取的低分子量成分之含量為小於 3.0 重量% 之精製聚合物。
- 8.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中回收在溫度 310℃、以剪切速度 1216sec^{-1} 測定的熔融黏度為 1~3000Pa·s 之

精製聚合物。

9.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中在有機醯胺溶劑中，在鹼金屬氫氧化物的共存下，使硫源和二鹵化芳香族化合物聚合的聚芳硫醚之製法係包括，

(1) 加熱每 1 莫耳有機醯胺溶劑、鹼金屬氫硫化物、及鹼金屬氫硫化物中含 0.95~1.05 莫耳鹼金屬氫氧化物之混合物使進行反應，使至少部分的含水餾出物從含混合物的反應系內排出至反應系外之脫水步驟，

(2) 脫水步驟後，設置可依需求在反應系內殘留的混合物中添加鹼金屬氫氧化物和水，使每 1 莫耳含鹼金屬氫硫化物的硫源（以下稱為「置入硫源」）中，含 1.00~1.09 莫耳的鹼金屬氫氧化物和 0.5~2.0 莫耳的水之步驟，

(3) 在混合物中添加二鹵化芳香族化合物，在有機醯胺溶劑中，使硫源和二鹵化芳香族化合物於 170~270℃ 的溫度進行聚合反應，產生二鹵化芳香族化合物的轉換率為 50~98% 的預聚物之前段聚合步驟，及

(4) 前段聚合步驟後，調整反應系內的水量使每 1 莫耳的置入硫源中含 2.0~10 莫耳的水，並加熱至 245~290℃ 繼續聚合反應之後段聚合步驟。

10.一種聚芳硫醚，其特徵係在有機醯胺溶劑中，在鹼金屬氫氧化物的共存下，使硫源和二鹵化芳香族化合物聚合的聚芳硫醚，以含 40 重量%乙腈和 60 重量%水的混合溶劑萃取的萃取物中氮含量小於聚合物的重量基準 50ppm 之聚芳硫醚。

- 11.如申請專利範圍第 10 項之聚芳硫醚，其中以含 40 重量 % 乙腈和 60 重量 % 水的混合溶劑萃取的萃取物中氮含量小於聚合物的重量基準 25ppm。
- 12.如申請專利範圍第 10 項之聚芳硫醚，其中以使用三氯甲烷的索克斯果特萃取法萃取的低分子量成分之含量小於 3.0 重量 %。
- 13.如申請專利範圍第 10 項之聚芳硫醚，其中在溫度 310℃、以剪切速度 1216sec^{-1} 測定的熔融黏度為 1~3000Pa·s。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為： 無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：