

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5222474号
(P5222474)

(45) 発行日 平成25年6月26日 (2013. 6. 26)

(24) 登録日 平成25年3月15日 (2013. 3. 15)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 81/02 (2006. 01)	C O 8 L 81/02
C O 8 K 3/00 (2006. 01)	C O 8 K 3/00
C O 8 G 75/04 (2006. 01)	C O 8 G 75/04

請求項の数 17 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2006-549019 (P2006-549019)
 (86) (22) 出願日 平成17年12月15日 (2005. 12. 15)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/023441
 (87) 国際公開番号 W02006/068161
 (87) 国際公開日 平成18年6月29日 (2006. 6. 29)
 審査請求日 平成20年10月17日 (2008. 10. 17)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-368838 (P2004-368838)
 (32) 優先日 平成16年12月21日 (2004. 12. 21)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 390006323
 ポリプラスチックス株式会社
 東京都港区港南二丁目18番1号
 (73) 特許権者 000001100
 株式会社クレハ
 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
 (74) 代理人 100146282
 弁理士 野田 直人
 (72) 発明者 近藤 秀水
 静岡県富士市宮島973 ポリプラスチッ
 クス株式会社内
 (72) 発明者 鈴木 孝一
 福島県いわき市錦町落合16 株式会社ク
 レハいわき事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 温度 310 、剪断速度 $1, 216 \text{ sec}^{-1}$ で測定した熔融粘度が、 $5 \sim 1, 000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の線状の直鎖型ポリアリーレンスルフィド樹脂 100 重量部に対して、(B) 温度 330 、剪断速度 2 sec^{-1} で測定した熔融粘度が $11.0 \times 10^4 \sim 27.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、平均粒子径が $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、かつ温度 310 、角速度 1 rad/sec で測定した熔融粘弾性 $\tan \delta$ が $0.10 \sim 0.30$ の分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂 $1 \sim 50$ 重量部、及び (C) 無機充填剤 $1 \sim 400$ 重量部を含有するポリアリーレンスルフィド樹脂組成物であって、(i) 該 (B) 分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂が、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合反応させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が 80% 以上となった時点で、重合反応混合物中に、分子中に3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物を添加することにより得られる、分子中に分岐構造が導入された分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂であり、かつ、(ii) 該 (B) 分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂が、温度 330 、剪断速度 2 sec^{-1} で測定した熔融粘度を x 軸とし、平均粒子径を y 軸とするグラフにおいて、 $x = 11.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 2000 \mu\text{m}$ で表される点 A、 $x = 11.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 50 \mu\text{m}$ で表される点 B、 $x = 27.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 50 \mu\text{m}$ で表される点 C、 $x = 27.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 160 \mu\text{m}$ で表される点 D、並びに $x = 11.7 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 2000 \mu\text{m}$ で表される点 E からなる5つの点を、各直線によって結んだときに形成される五角形の領域内に入る熔融粘度及び平均粒子径を

10

20

有するものであるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 2】

(A) 直鎖型ポリアリーレンスルフィド樹脂が、硫黄源とジハロ芳香族化合物との重合によって得られる線状構造を有し、分岐構造及び熱架橋構造を含まないポリアリーレンスルフィド樹脂である請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 3】

(A) 直鎖型ポリアリーレンスルフィド樹脂が、ポリ p - フェニレンスルフィド樹脂である請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 4】

(B) 分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂の熔融粘度が、 $12.0 \times 10^4 \sim 26.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。 10

【請求項 5】

(B) 分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂の平均粒子径が、 $50 \sim 1500 \mu\text{m}$ である請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 6】

(B) 分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂の熔融粘弾性 $\tan \delta$ が、 $0.11 \sim 0.29$ である請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 7】

(B) 分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂が、温度 330°C 、剪断速度 2 sec^{-1} で測定した熔融粘度を x 軸とし、平均粒子径を y 軸とするグラフにおいて、 $x = 12.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 1500 \mu\text{m}$ で表される点 a、 $x = 12.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 50 \mu\text{m}$ で表される点 b、 $x = 26.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 50 \mu\text{m}$ で表される点 c、 $x = 26.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 280 \mu\text{m}$ で表される点 d、並びに $x = 15.8 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 1500 \mu\text{m}$ で表される点 e からなる 5 つの点を、各直線によって結んだときに形成される五角形の領域内に入る熔融粘度及び平均粒子径を有するものである請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。 20

【請求項 8】

(C) 無機充填剤が、繊維状無機充填剤である請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 9】

繊維状無機充填剤が、ガラス繊維または炭素繊維である請求項 8 記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。 30

【請求項 10】

下記工程 I ~ III :

I) 有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とを $170 \sim 270^\circ\text{C}$ の温度で重合反応させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が 80% 以上となった時点で、重合反応混合物中に硫黄源 1 モル当り $0.010 \sim 0.100$ モルのポリハロ芳香族化合物及び相分剤を添加し、次いで、重合反応混合物を昇温速度 $10 \sim 60^\circ\text{C}/\text{時間}$ で加熱して 240°C 以上の温度に昇温し、そして、 $240 \sim 290^\circ\text{C}$ の温度で重合反応を継続する重合工程 I ; 40

II) 重合反応後、温度 330°C 、剪断速度 2 sec^{-1} で測定した熔融粘度が $11.0 \times 10^4 \sim 27.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、平均粒子径が $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、かつ温度 310°C 、角速度 1 rad/sec で測定した熔融粘弾性 $\tan \delta$ が $0.10 \sim 0.30$ の分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂であって、該分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂が、温度 330°C 、剪断速度 2 sec^{-1} で測定した熔融粘度を x 軸とし、平均粒子径を y 軸とするグラフにおいて、 $x = 11.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 2000 \mu\text{m}$ で表される点 A、 $x = 11.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 50 \mu\text{m}$ で表される点 B、 $x = 27.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 50 \mu\text{m}$ で表される点 C、 $x = 27.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 160 \mu\text{m}$ で表される点 D、並びに $x = 11.7 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 2000 \mu\text{m}$ で表される点 E からなる 5 つの点を、各直線によって結んだときに形成される五角形の領域内 50

に入る溶融粘度及び平均粒子径を有するものである分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂を回収する工程 I I ; 並びに

I I I) 温度 310 、切断速度 $1,216 \text{ sec}^{-1}$ で測定した溶融粘度が、 $5 \sim 1,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の線状の直鎖型ポリアリーレンスルフィド樹脂 100 重量部に対して、該分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂 $1 \sim 50$ 重量部、及び無機充填剤 $1 \sim 400$ 重量部をブレンドする工程 I I I ;

を含むポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。

【請求項 11】

前記工程 I が、下記工程 1 ~ 5 :

(1) 有機アミド溶媒、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源、及びアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を加熱して、該混合物を含有する系内から水分を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出する脱水工程 1 ;

(2) 脱水工程で系内に残存する混合物とジハロ芳香族化合物とを混合して、有機アミド溶媒、硫黄源 (以下、「仕込み硫黄源」という)、アルカリ金属水酸化物、水分、及びジハロ芳香族化合物を含有する仕込み混合物を調製する仕込み工程 2 ;

(3) 仕込み混合物を $170 \sim 270$ の温度に加熱することにより、水分を含有する有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合反応させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が 80% 以上となった時点で、重合反応混合物中に、仕込み硫黄源 1 モル当り $0.010 \sim 0.100$ モルのポリハロ芳香族化合物、及び相分離剤を添加する前段重合工程 3 ;

(4) 重合反応混合物を昇温速度 $10 \sim 60$ / 時間で加熱して、 240 以上の温度に昇温する昇温工程 4 ; 並びに

(5) $240 \sim 290$ の温度で重合反応を継続する後段重合工程 5 ;

を含む請求項 10 記載の製造方法。

【請求項 12】

脱水工程 1 において、有機アミド溶媒、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源、及び該硫黄源 1 モル当たり $0.900 \sim 1.050$ モルのアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を加熱して、該混合物を含有する系内から水分を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出する請求項 11 記載の製造方法。

【請求項 13】

脱水工程 1 において、脱水工程後に系内に残存する硫黄源 (仕込み硫黄源) 1 モル当たり、 $0.00 \sim 2.00$ モルの水分量となるまで脱水する請求項 11 記載の製造方法。

【請求項 14】

仕込み工程 2 において、仕込み硫黄源が 50 モル% 超過のアルカリ金属水硫化物と 50 モル% 未満のアルカリ金属硫化物とを含有するものである請求項 11 記載の製造方法。

【請求項 15】

仕込み工程 2 において、仕込み硫黄源 1 モル当りの各成分の割合が、アルカリ金属水酸化物が $0.950 \sim 1.090$ モル、水分が $0.00 \sim 2.00$ モル、及びジハロ芳香族化合物が $0.950 \sim 1.200$ モルとなるように、これら各成分を含有する仕込み混合物を調製する請求項 11 記載の製造方法。

【請求項 16】

前段重合工程 3 において、ジハロ芳香族化合物の転化率が 80% 以上となった時点で、重合反応混合物中に、重合反応混合物中の水分量が仕込み硫黄源 1 モル当り 2.00 モル超過 10.00 モル以下となるように、相分離剤として水を添加する請求項 11 記載の製造方法。

【請求項 17】

前記工程 I I が、重合反応後、生成ポリマーを粉碎して、分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂の平均粒子径が $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ の範囲内となるように調整する粉碎工程を含む請求項 10 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、射出成形時のバリ発生が顕著に抑制され、表面性に優れた成形品を与えることができ、しかも金型に対する腐食性が少ないポリアリーレンスルフィド樹脂組成物とその製造方法に関する。

【0002】

本発明において、分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂とは、重合により分岐構造が導入されたポリアリーレンスルフィド樹脂を意味する。直鎖型ポリアリーレンスルフィド樹脂とは、実質的に線状構造を有し、熱架橋（キュアリング）されていないポリアリーレンスルフィド樹脂を意味する。熱架橋型ポリアリーレンスルフィド樹脂とは、実質的に線状構造を持つ直鎖型ポリアリーレンスルフィド樹脂を熱処理して、架橋構造を導入したポリアリーレンスルフィド樹脂を意味する。

10

【0003】

本発明において、脱水工程で反応槽内に投入する硫黄源と区別するため、仕込み工程における硫黄源を「仕込み硫黄源」または「有効硫黄源」と呼ぶ。その理由は、脱水工程で反応槽内に投入した硫黄源の量は、加熱脱水処理により変動するためである。仕込み硫黄源は、重合工程でジハロ芳香族化合物及びポリハロ芳香族化合物との反応により消費されるが、他の成分とのモル比を規定する場合には、仕込み工程での仕込み硫黄源のモル量を基準とする。

【背景技術】

20

【0004】

ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下、「PPS樹脂」と略記）に代表されるポリアリーレンスルフィド樹脂（以下、「PAS樹脂」と略記）は、耐熱性、耐薬品性、難燃性、機械的強度、電気特性、寸法安定性などに優れたエンジニアリングプラスチックである。PAS樹脂は、射出成形、押出成形、圧縮成形などの一般的熔融加工法により、各種成形品、フィルム、シート、繊維などに成形可能であるため、電気・電子機器、自動車機器、化学機器等の広範な分野において樹脂部品の材料として汎用されている。

【0005】

PAS樹脂の代表的な製造方法として、N-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」と略記）などの有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合反応させる方法が知られている。しかし、PAS樹脂は、射出成形時のバリ発生量が多いという欠点を有している。バリとは、成形材料が金型の隙間に流れ出て固化した部分を意味する。薄膜状または薄片状に固化し、成形品に付着したバリは、仕上げ工程で取り除く必要がある。

30

【0006】

射出成形時におけるバリの発生を抑制するために、分岐型PAS樹脂または熱架橋型PAS樹脂を直鎖型PAS樹脂にブレンドする方法が提案されている。また、分岐型PAS樹脂の製造方法についても、幾つかの提案がなされている。しかし、従来の方法では、近年の高度な要求水準に対応することが困難になっている。

【0007】

40

従来、特開昭64-9266号公報（米国特許第4,956,499号明細書に対応；以下「文献1」という）には、未架橋で実質的に線状の直鎖型PAS樹脂に、温度310、剪断速度 5 sec^{-1} で測定した熔融粘度が $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^9$ ポイズ（ $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）の熔融時ゲル状を呈する架橋PAS樹脂をブレンドしてなるバリ特性の改良されたPAS樹脂組成物が提案されている。

【0008】

文献1には、有機アミド溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物と3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物とを2段階で重合する方法により架橋PAS樹脂を製造した実験例が示されている。より具体的には、NMP中で、硫化ソーダとp-ジクロロベンゼンと1,2,4,5-テトラクロロベンゼンとを反応させ、次いで

50

、水を添加し、温度を上げて重合反応を継続する２段階重合法により架橋ＰＡＳ樹脂が製造されている。しかし、この製造方法により得られた架橋ＰＡＳ樹脂は、少量の顆粒状物と多量の塊状物との混合物である（文献１中の「ポリマー調製例Ｂ－１」参照）。このような架橋ＰＡＳ樹脂を直鎖型ＰＡＳ樹脂にブレンドした樹脂組成物は、成形加工性に劣り、得られた成形品の表面性も劣るものである。

【０００９】

また、文献１には、実質的に線状の直鎖型ＰＡＳ樹脂を高温で長時間熱処理することにより高温キュアリングを行った熱架橋型ＰＡＳ樹脂が開示されている（文献１中の「ポリマー調製例Ｂ－４～Ｂ－６」参照）。しかし、直鎖型ＰＡＳ樹脂に熱架橋型ＰＡＳ樹脂をブレンドした樹脂組成物は、射出成形に使用する金型を腐食するという問題があった。熱架橋型ＰＡＳ樹脂には、高温で長時間の熱処理によって、熱分解反応などに起因する腐食性成分が含まれていると推定される。

10

【００１０】

従来、特開平１－２９９８２６号公報（米国特許第５，２００，５００号明細書および米国特許第５，２６８，４５１号明細書に対応；以下「文献２」という）には、有機アミド溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物及び分子中に３個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物とを、改良された２段階重合法により製造する方法が提案されている。文献２には、前段重合工程において、有機アミド溶媒中、仕込みアルカリ金属硫化物１モル当り０．５～２．９モルの水が存在する状態で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とポリハロ芳香族化合物とを反応させ、後段重合工程では、仕込みアルカリ金属硫化物１モル当り２．５～７モルの水が存在するように水分量を調整し、かつ昇温して重合反応を継続する方法が開示されている。文献２に開示されている製造方法によれば、高度に架橋したＰＡＳ樹脂を塊状化させることなく、顆粒状で得ることができる。

20

【００１１】

しかし、重合初期から、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とポリハロ芳香族化合物とを重合反応させると、熔融粘度が高すぎる分岐型ＰＡＳ樹脂が得られ易い。熔融粘度が高すぎる分岐型ＰＡＳ樹脂を直鎖型ＰＡＳ樹脂にブレンドすると、成形品にブツ（不溶物）や小さな凹みなどの欠陥が生じて表面性が悪化し、しかもバリ発生の抑制効果も不十分となる。

30

【００１２】

他方、文献２に記載の製造方法において、後段重合工程での重合時間を著しく短縮すると、熔融粘度が低い分岐型ＰＡＳ樹脂を得ることが可能である。しかし、そのような方法で得られた低熔融粘度の分岐型ＰＡＳ樹脂は、熔融粘弾性 $\tan \delta$ が大きくなり、直鎖型ＰＡＳ樹脂にブレンドしても、バリ発生の抑制効果が劣り、成形品の表面性も悪いものとなる。

【発明の開示】

【００１３】

本発明の目的は、成形時のバリ発生が著しく低減され、かつ表面性に優れた成形品を与えることができ、しかも金型に対する腐食性が少ないポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を提供することにある。

40

【００１４】

特に、本発明の目的は、直鎖型ポリアリーレンスルフィド樹脂とブレンドした場合に、バリ発生を顕著に抑制することができ、成形品の表面特性を損なうことがなく、しかも金型に対する腐食性のない新規な分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂を含有するポリアリーレンスルフィド樹脂組成物、並びにその製造方法を提供することにある。

【００１５】

直鎖型ＰＡＳ樹脂のバリ抑制のために、熱架橋型ＰＡＳ樹脂をブレンドすると、金型に対する腐食性を示すＰＡＳ樹脂組成物が得られる。高価な金型が腐食すると、精密成形を行うことができなくなることに加えて、コスト高となる。他方、従来の分岐型ＰＡＳ樹脂

50

をバリ抑制のための高分子改質剤として直鎖型 P A S 樹脂にブレンドすると、得られた P A S 樹脂組成物は、金型に対する腐食性は少ないものの、バリ発生抑制効果が十分ではなく、成形品の表面性においても十分に満足できるものではない。

【 0 0 1 6 】

本発明者らは、従来の分岐型 P A S 樹脂が直鎖型 P A S 樹脂にブレンドしたとき、十分なバリ抑制効果を示すことができず、成形品の表面性も不十分となる理由について検討した結果、熔融粘度、平均粒子径、及び熔融粘弾性が高度にバランスしていないことにあると考えた。従来の分岐型 P A S 樹脂の製造方法では、重合初期から、硫黄源とジハロ芳香族化合物と 3 個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物とを重合反応させる方法が採用されている。そのような製造方法では、重合条件を工夫しても、熔融粘度及び
10
熔融粘弾性がバリ抑制効果の観点からバランスした分岐型 P A S 樹脂を得ることが困難であることが判明した。さらに、本発明者らは、分岐型 P A S 樹脂の熔融粘度と熔融粘弾性に加えて、分岐型 P A S 樹脂の平均粒子径を制御することがバリ発生の抑制と成形品の表面性の改良に不可欠であることを見出した。

【 0 0 1 7 】

そこで、本発明者らは、鋭意研究した結果、有機アミド溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを反応させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が十分に高くなった時点で、重合反応混合物中に、3 個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物を所定の割合で添加する方法に想到した。ポリハロ芳香族化合物を添加した重合反応混合物は、所定の昇温速度で昇温し、そして、相分離剤の存在下に高温での重合反応を継続する。
20

【 0 0 1 8 】

この製造方法によれば、バリ発生抑制剤などの高分子改質剤として適した熔融粘度を有する分岐型 P A S 樹脂を粒状で得ることができる。また、この製造方法によれば、分岐型 P A S 樹脂の熔融粘弾性 $\tan \delta$ をバリ発生抑制剤として適した範囲に制御することができる。すなわち、本発明者らの研究結果によれば、分岐型 P A S 樹脂の熔融粘度、平均粒子径、及び熔融粘弾性 $\tan \delta$ のすべてがそれぞれ適度の範囲内にあることにより、該分岐型 P A S 樹脂を直鎖型 P A S 樹脂にブレンドしたとき、バリ発生抑制剤として顕著に優れた効果を発揮し、成形品の表面性を良好にし、しかも金型に対する腐食性が少ないことが見出された。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【 0 0 1 9 】

かくして、本発明によれば、(A) 温度 310°C 、切断速度 $1,216\text{ sec}^{-1}$ で測定した熔融粘度が、 $5 \sim 1,000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の線状の直鎖型ポリアリーレンスルフィド樹脂 100 重量部に対して、(B) 温度 330°C 、切断速度 2 sec^{-1} で測定した熔融粘度が $11.0 \times 10^4 \sim 27.0 \times 10^4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、平均粒子径が $50 \sim 2000\text{ }\mu\text{m}$ 、かつ温度 310°C 、角速度 1 rad/sec で測定した熔融粘弾性 $\tan \delta$ が $0.10 \sim 0.30$ の分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂 1 ~ 50 重量部、及び (C) 無機充填剤 1 ~ 400 重量部を含有するポリアリーレンスルフィド樹脂組成物であって、(i) 該 (B) 分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂が、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合反応させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が 80 % 以上となった時点で、重合反応混合物中に、分子中に 3 個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物を添加することにより得られる、分子中に分岐構造が導入された分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂であり、かつ、
30
40

(i i) 該 (B) 分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂が、温度 330°C 、切断速度 2 sec^{-1} で測定した熔融粘度を x 軸とし、平均粒子径を y 軸とするグラフにおいて、 $x = 11.0 \times 10^4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ と $y = 2000\text{ }\mu\text{m}$ で表される点 A、 $x = 11.0 \times 10^4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ と $y = 50\text{ }\mu\text{m}$ で表される点 B、 $x = 27.0 \times 10^4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ と $y = 50\text{ }\mu\text{m}$ で表される点 C、 $x = 27.0 \times 10^4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ と $y = 160\text{ }\mu\text{m}$ で表される点 D、並びに $x = 11.7 \times 10^4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ と $y = 2000\text{ }\mu\text{m}$ で表される点 E からなる 5 つの点を、各直線によって結んだときに形成される五角形の領域内に入る熔融粘度及び平均粒子径を有するものであるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物が提供される。
50

【0020】

また、本発明によれば、下記工程Ⅰ～ⅢⅢⅢ：

Ⅰ) 有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とを $170 \sim 270$ の温度で重合反応させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が 80% 以上となった時点で、重合反応混合物中に硫黄源 1 モル当り $0.010 \sim 0.100$ モルのポリハロ芳香族化合物及び相分離剤を添加し、次いで、重合反応混合物を昇温速度 $10 \sim 60$ / 時間で加熱して 240 以上の温度に昇温し、そして、 $240 \sim 290$ の温度で重合反応を継続する重合工程Ⅰ；

ⅡⅡ) 重合反応後、温度 330 、剪断速度 2 sec^{-1} で測定した熔融粘度が $11.0 \times 10^4 \sim 27.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、平均粒子径が $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、かつ温度 310 、角速度 1 rad/sec で測定した熔融粘弾性 $\tan \delta$ が $0.10 \sim 0.30$ の分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂であって、該分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂が、温度 330 、剪断速度 2 sec^{-1} で測定した熔融粘度を x 軸とし、平均粒子径を y 軸とするグラフにおいて、 $x = 11.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 2000 \mu\text{m}$ で表される点A、 $x = 11.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 50 \mu\text{m}$ で表される点B、 $x = 27.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 50 \mu\text{m}$ で表される点C、 $x = 27.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 160 \mu\text{m}$ で表される点D、並びに $x = 11.7 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 2000 \mu\text{m}$ で表される点Eからなる5つの点を、各直線によって結んだときに形成される五角形の領域内に入る熔融粘度及び平均粒子径を有するものである分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂を回収する工程ⅡⅡ；並びに

ⅢⅢⅢ) 温度 310 、剪断速度 $1, 216 \text{ sec}^{-1}$ で測定した熔融粘度が、 $5 \sim 1,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の線状の直鎖型ポリアリーレンスルフィド樹脂 100 重量部に対して、該分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂 $1 \sim 50$ 重量部、及び無機充填剤 $1 \sim 400$ 重量部をブレンドする工程ⅢⅢⅢ；

を含むポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、実施例及び比較例で使用した分岐型PAS樹脂の熔融粘度及び平均粒子径と、成形品の表面性との好ましい関係を示すグラフである。

【図2】図2は、実施例及び比較例で使用した分岐型PAS樹脂の熔融粘度及び平均粒子径と、成形品の表面性とのより好ましい関係を示すグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

1. 直鎖型PAS樹脂

本発明で使用する実質的に線状の直鎖型PAS樹脂とは、主たる構成要素として繰り返し単位 $-(Ar-S)-$ （式中、Arは、アリーレン基である。）を有するポリマーである。アリーレン基(Ar)としては、例えば、p-フェニレン基、m-フェニレン基、o-フェニレン基、置換フェニレン基、p, p'-ジフェニレンスルホン基、p, p'-ビフェニレン基、p, p'-ジフェニレンエーテル基、p, p'-ジフェニレンカルボニル基、及びナフタレン基が挙げられる。

【0023】

直鎖型PAS樹脂は、前記繰り返し単位のそれぞれを単独で含有するホモポリマーであるか、前記繰り返し単位を2種以上含有するコポリマーであることが好ましい。ホモポリマーとしては、アリーレン基としてp-フェニレン基を有するポリp-フェニレンスルフィド樹脂が好ましい。加工性を改善するために、コポリマーとする場合には、p-フェニレンスルフィドの繰り返し単位とm-フェニレンスルフィドの繰り返し単位とを有するポリフェニレンスルフィド樹脂が好ましい。

【0024】

直鎖型PAS樹脂が、p-フェニレンスルフィドの繰り返し単位を有するコポリマーである場合、p-フェニレンスルフィドの繰り返し単位を好ましくは 70% 以上、より

好ましくは80モル%以上の割合で含有するコポリマーであることが、耐熱性、成形性、機械的特性の観点から望ましい。p-フェニレンスルフィド/m-フェニレンスルフィド・コポリマーとしては、m-フェニレンスルフィドの繰り返し単位を好ましくは5~30モル%、より好ましくは10~20モル%の割合で含有するものが望ましい。各繰り返し単位の配列は、ランダムであっても、ブロックであってもよい。加工性、耐熱性、機械的物性の観点からは、ブロックコポリマーが好ましい。

【0025】

直鎖型P A S樹脂としては、硫黄源とジハロ芳香族化合物との重縮合によって得られる線状構造を有し、分岐構造や熱架橋構造を実質的に含まないP A S樹脂が好ましい。直鎖型P A S樹脂は、硫黄源とジハロ芳香族化合物との縮重合に際し、分子中に3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物を極めて小さな割合(硫黄源1モル当り、0.01モル未満)で存在させて、若干の分岐構造を導入したものであってもよい。また、直鎖型P A S樹脂は、製造時の様々な熱履歴を受けて、若干の熱架橋構造が導入されたものであってもよい。直鎖型P A S樹脂は、流動性や機械的物性に優れる反面、バリ発生の傾向が大きいポリマーである。

10

【0026】

本発明で使用する直鎖型P A S樹脂は、温度310、剪断速度1216 s e c^{-1} で測定した熔融粘度が好ましくは5~1000 $\text{P a} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは10~500 $\text{P a} \cdot \text{s}$ 、さらに好ましくは15~300 $\text{P a} \cdot \text{s}$ の範囲内にあることが、機械的物性と流動性とのバランスが優れている点で望ましい。直鎖型P A S樹脂の熔融粘度が小さすぎると、機械強度が不十分となり、大きすぎると、樹脂組成物の熔融成形時の流動性が悪くなり、成形作業が困難になる。

20

【0027】

2. 分岐型P A S樹脂

本発明で使用する分岐型P A S樹脂は、硫黄源とジハロ芳香族化合物とを3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物の存在下で重合することにより得られる、分子中に分岐構造が導入された分岐型P A S樹脂である。本発明で使用する分岐型P A S樹脂は、温度330、剪断速度2 s e c^{-1} で測定した熔融粘度が $11.0 \times 10^4 \sim 27.0 \times 10^4 \text{ P a} \cdot \text{s}$ 、平均粒子径が50~2000 μm 、かつ温度310、角速度1 $\text{r a d} / \text{s e c}$ で測定した熔融粘弾性 $\tan \delta$ が0.10~0.30であることが、十分なバリ抑制効果を発揮し、かつ表面性に優れた成形品を得る上で必要である。

30

【0028】

このような分岐型P A S樹脂は、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とを、分子中に3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物の存在下に重合させる分岐型P A S樹脂の製造方法において、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とを170~270の温度で重合反応させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が80%以上となった時点で、重合反応混合物中に硫黄源1モル当り0.010~0.100モルのポリハロ芳香族化合物及び相分離剤を添加する前段重合工程；次いで、重合反応混合物を昇温速度10~60/時間で加熱して240以上の温度に昇温する昇温工程；そして、240~290の温度で重合反応を継続する後段重合工程を含む製造方法により製造することができる。重合工程後、必要に応じて粉碎工程を配置して、分岐型P A S樹脂の平均粒子径を所望の範囲に調整してもよい。

40

【0029】

上記製造方法において、アルカリ金属水硫化物を含有する硫黄源を使用し、かつアルカリ金属水酸化物の存在下に重合を行うことが好ましい。また、前段重合工程の前には、通常、脱水工程及び仕込み工程を配置して、各成分の使用割合を精密に制御することが望ましい。したがって、本発明の分岐型P A S樹脂の好ましい製造方法は、以下のとおりである。

【0030】

有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とを、分子中に3個以上のハロゲン

50

置換基を有するポリハロ芳香族化合物の存在下に重合させる分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂の製造方法において、下記工程 1 ～ 5：

(1) 有機アミド溶媒、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源、及びアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を加熱して、該混合物を含有する系内から水分を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出する脱水工程 1；

(2) 脱水工程で系内に残存する混合物とジハロ芳香族化合物とを混合して、有機アミド溶媒、硫黄源（以下、「仕込み硫黄源」という）、アルカリ金属水酸化物、水分、及びジハロ芳香族化合物を含有する仕込み混合物を調製する仕込み工程 2；

(3) 仕込み混合物を 170 ～ 270 の温度に加熱することにより、水分を含有する有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合反応させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が 80 % 以上となった時点で、重合反応混合物中に、仕込み硫黄源 1 モル当り 0 . 010 ～ 0 . 100 モルのポリハロ芳香族化合物及び相分離剤を添加する前段重合工程 3；

(4) 重合反応混合物を昇温速度 10 ～ 60 / 時間で加熱して、240 以上の温度に昇温する昇温工程 4；並びに

(5) 240 ～ 290 の温度で重合反応を継続する後段重合工程 5；

を含む分岐型ポリアリーレンスルフィド樹脂の製造方法。

【 0031 】

以下、分岐型 P A S 樹脂の製造原料、製造方法、及び物性について、より詳細に説明する。

【 0032 】

2 . 1 . 硫黄源

本発明では、硫黄源として、アルカリ金属硫化物またはアルカリ金属水硫化物もしくはこれらの混合物を使用する。硫黄源として、硫化水素も使用することができる。すなわち、脱水工程後の反応槽内にアルカリ金属水酸化物（例えば、NaOH）が過剰に存在する場合に、反応槽内に硫化水素を吹き込むことにより、アルカリ金属硫化物（例えば、Na₂S）を生成させることができる。硫黄源としては、アルカリ金属水硫化物またはアルカリ金属水硫化物を主成分として含有する硫黄源が好ましい。

【 0033 】

アルカリ金属水硫化物としては、例えば、水硫化リチウム、水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化ルビジウム、水硫化セシウム、及びこれらの 2 種以上の混合物を挙げることができるが、これらに限定されない。アルカリ金属水硫化物は、無水物、水和物、水溶液のいずれを用いてもよい。これらの中でも、工業的に安価に入手できる点で、水硫化ナトリウム及び水硫化リチウムが好ましい。アルカリ金属水硫化物は、水溶液などの水性混合物（すなわち、流動性のある水との混合物）として用いることが、処理操作や計量などの観点から好ましい。

【 0034 】

アルカリ金属水硫化物の製造工程では、一般に、少量のアルカリ金属硫化物が副生する。本発明で使用するアルカリ金属水硫化物の中には、少量のアルカリ金属硫化物が含有されていてもよい。また、アルカリ金属水硫化物は、少量のアルカリ金属硫化物を含んでいる場合に、安定した状態となり易い。

【 0035 】

したがって、硫黄源として、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属硫化物との混合物を使用する場合には、アルカリ金属水硫化物が主成分であることが好ましく、アルカリ金属水硫化物 50 モル % 超過とアルカリ金属硫化物 50 モル % 未満との混合物であることがより好ましい。硫黄源がアルカリ金属水硫化物とアルカリ金属硫化物との混合物である場合には、重合反応系の安定性の観点から、その組成は、アルカリ金属水硫化物 70 ～ 99 . 5 モル % とアルカリ金属硫化物 0 . 5 ～ 30 モル % であることが好ましく、アルカリ金属水硫化物 90 ～ 99 . 5 モル % とアルカリ金属硫化物 0 . 5 ～ 10 モル % であることがより好ましく、アルカリ金属水硫化物 95 ～ 99 . 5 モル % とアルカリ金属硫化物 0 . 5 ～

10

20

30

40

50

5 モル%であることがさらに好ましく、アルカリ金属水硫化物 97 ~ 99.5 モル%とアルカリ金属硫化物 0.5 ~ 3 モル%であることが特に好ましい。

【0036】

硫黄源がアルカリ金属水硫化物とアルカリ金属硫化物との混合物である場合には、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属硫化物との総モル量が、仕込み硫黄源（「有効硫黄源」と呼ぶことがある）のモル量となる。また、この総モル量は、仕込み工程に先立って脱水工程を配置する場合には、脱水工程後の仕込み硫黄源のモル量になる。

【0037】

アルカリ金属硫化物としては、例えば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム、及びこれらの2種以上の混合物を挙げることができるが、これらに限定されない。アルカリ金属硫化物は、無水物、水和物、水溶液のいずれを用いてもよい。これらの中でも、工業的に安価に入手可能であって、かつ取り扱いが容易であることなどの観点から、硫化ナトリウムが好ましい。これらのアルカリ金属硫化物は、アルカリ金属水硫化物中に副生物として含有されているもののほか、一般に、水和物として市販されているものを使用することができる。アルカリ金属硫化物の水和物としては、例えば、硫化ナトリウム9水塩（ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）、硫化ナトリウム・5水塩（ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）が挙げられる。アルカリ金属硫化物は、水溶液などの水性混合物（すなわち、流動性のある水との混合物）として用いることが処理操作や計量などの観点から好ましい。

【0038】

2.2. アルカリ金属水酸化物

本発明の製造方法では、水分を含有する有機アミド溶媒中で、アルカリ金属水硫化物を含有する硫黄源とジハロ芳香族化合物とを、アルカリ金属水酸化物の存在下に重合させる方法を採用することが好ましい。

【0039】

アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、及びこれらの2種以上の混合物が挙げられるが、これらに限定されない。これらの中でも、工業的に安価に入手可能なことから、水酸化ナトリウムが好ましい。アルカリ金属水酸化物は、水溶液などの水性混合物（すなわち、流動性のある水との混合物）として用いることが計量などの取り扱い性の観点から好ましい。

【0040】

2.3. ジハロ芳香族化合物

本発明で使用されるジハロ芳香族化合物は、芳香環に直接結合した2個のハロゲン原子を有するジハロゲン化芳香族化合物である。ジハロ芳香族化合物の具体例としては、例えば、o-ジハロベンゼン、m-ジハロベンゼン、p-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、ジハロジフェニルケトンが挙げられる。これらのジハロ芳香族化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0041】

ここで、ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素の各原子を指し、同一ジハロ芳香族化合物において、2つのハロゲン原子は、同じでも異なってもよい。ジハロ芳香族化合物としては、多くの場合、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、またはこれらの2種以上の混合物が使用される。

【0042】

2.4. ポリハロ芳香族化合物

本発明では、PAS樹脂に分岐構造を導入するため、3個以上のハロゲン置換基を持つポリハロ芳香族化合物を使用する。ハロゲン置換基は、通常、ハロゲン原子が直接芳香環に結合したものである。ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素の各原子を指

10

20

30

40

50

し、同一のポリハロ芳香族化合物において、複数のハロゲン原子は、同じでも異なっているともよい。

【0043】

ポリハロ芳香族化合物の具体例としては、例えば、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, 5 - トリクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、1, 2, 3, 4 - テトラクロロベンゼン、1, 2, 4, 5 - テトラクロロベンゼン、1, 3, 5 - トリクロロ - 2, 4, 6 - トリメチルベンゼン、2, 4, 6 - トリクロロトルエン、1, 2, 3 - トリクロロナフタレン、1, 2, 4 - トリクロロナフタレン、1, 2, 3, 4 - テトラクロロナフタレン、2, 2', 4, 4' - テトラクロロビフェニル、2, 2', 4, 4' - テトラクロロベンゾフェノン、2, 4, 2' - トリクロロベンゾフェノンが挙げられる。

10

【0044】

これらのポリハロ芳香族化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。ポリハロ芳香族化合物の中でも、1, 2, 4 - トリクロロベンゼンや1, 3, 5 - トリクロロベンゼンなどのトリハロベンゼンが好ましく、トリクロロベンゼンがより好ましい。

【0045】

分岐または架橋構造を導入するために、例えば、活性水素含有ハロゲン化芳香族化合物やハロゲン化芳香族ニトロ化合物等を少量併用することも可能である。

【0046】

20

2. 5. 分子量調節剤

生成PASに特定構造の末端を形成したり、あるいは重合反応や分子量を調節したりするために、モノハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）を併用することができる。

【0047】

2. 6. 有機アミド溶媒

本発明では、脱水反応及び重合反応の溶媒として、非プロトン性極性有機溶媒である有機アミド溶媒を用いる。有機アミド溶媒は、高温でアルカリに対して安定なものが好ましい。有機アミド溶媒の具体例としては、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド等のアミド化合物；N - メチル - ε - カプロラクタム等のN - アルキルカプロラクタム化合物；N - メチル - 2 - ピロリドン、N - シクロヘキシル - 2 - ピロリドン等のN - アルキルピロリドン化合物またはN - シクロアルキルピロリドン化合物；1, 3 - ジアルキル - 2 - イミダゾリジノン等のN, N - ジアルキルイミダゾリジノン化合物；テトラメチル尿素等のテトラアルキル尿素化合物；ヘキサメチルリン酸トリアミド等のヘキサアルキルリン酸トリアミド化合物等が挙げられる。これらの有機アミド溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせで用いることができる。

30

【0048】

これらの有機アミド溶媒の中でも、N - アルキルピロリドン化合物、N - シクロアルキルピロリドン化合物、N - アルキルカプロラクタム化合物、及びN, N - ジアルキルイミダゾリジノン化合物が好ましく、特に、N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）、N - メチル - ε - カプロラクタム、及び1, 3 - ジアルキル - 2 - イミダゾリジノンが好ましく用いられる。

40

【0049】

2. 7. 重合助剤

本発明では、重合反応を促進させるために、必要に応じて各種重合助剤を用いることができる。重合助剤の具体例としては、一般にPAS樹脂の重合助剤として公知の有機スルホン酸金属塩、ハロゲン化リチウム、有機カルボン酸金属塩、リン酸アルカリ金属塩等が挙げられる。

【0050】

2. 8. 相分離剤

50

相分離剤としては、酢酸ナトリウム、酢酸リチウム、プロピオン酸リチウム、安息香酸リチウムなどのアルカリ金属カルボン酸塩；水など、この技術分野で相分離剤として機能することが知られている物質を用いることができる。アルカリ金属カルボン酸塩は、前記の有機カルボン酸金属塩に含まれるものであり、重合助剤としても使用されるが、ここでは、後段重合工程で相分離剤として機能し得る量で用いられる。これらの相分離剤の中でも、コストが安価で、後処理が容易な水が好ましい。

【 0 0 5 1 】

2 . 9 . 分岐型 P A S 樹脂の製造方法

本発明の分岐型 P A S 樹脂は、前記製造方法により得ることができる。従来、分岐型 P A S 樹脂を含む P A S 樹脂の製造方法では、硫黄源としてアルカリ金属硫化物が汎用されてきた。他方、硫黄源の原料として、アルカリ金属硫化物に代えて、アルカリ金属水硫化物またはアルカリ金属水硫化物とアルカリ金属硫化物との混合物を使用し、これらの硫黄源を、アルカリ金属水酸化物の存在下に、ジハロ芳香族化合物と重合反応させる方法が知られている。

【 0 0 5 2 】

本発明者らの研究結果によれば、アルカリ金属水硫化物を含有する硫黄源を使用し、該硫黄源をアルカリ金属水酸化物の存在下にジハロ芳香族化合物及びポリハロ芳香族化合物と反応させる方法が諸特性のバランスに優れた分岐型 P A S 樹脂の製造方法として適していることが判明した。しかし、この方法は、重合反応を安定して実施するための条件設定が難しい。この方法では、多量のアルカリ金属水酸化物を使用することもあるが、副反応を抑制することが困難である。そのため、重合反応に供する各成分の含有割合を正確に調整し、かつ重合条件を厳密に制御することが望ましい。そこで、以下に、本発明の好ましい製造方法について、さらに詳細に説明する。

【 0 0 5 3 】

2 . 9 . 1 . 脱水工程

硫黄源は、水和水（結晶水）などの水分を含んでいることが多い。硫黄源及びアルカリ金属水酸化物を水性混合物として使用する場合には、媒体として水を含んでいる。硫黄源とジハロ芳香族化合物との重合反応は、重合反応系内に存在する水分量によって影響を受ける。そこで、一般に、重合工程前に脱水工程を配置して、重合反応系内の水分量を調節している。

【 0 0 5 4 】

本発明の好ましい製造方法では、脱水工程において、有機アミド溶媒、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源、及びアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を加熱して、該混合物を含有する系内から水分を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出する。脱水工程は、望ましくは不活性ガス雰囲気下で実施する。

【 0 0 5 5 】

脱水工程は、反応槽内で行われ、留出物の系外への排出は、一般に反応槽外への排出により行われる。脱水工程で脱水されるべき水分とは、脱水工程で仕込んだ各原料が含有する水和水、水性混合物の水性媒体、各原料間の反応により副生する水などである。

【 0 0 5 6 】

各原料の反応槽内への投入は、通常 2 0 から 3 0 0 、好ましくは 2 0 から 2 0 0 の温度範囲で行われる。各原料の投入順序は、順不同でよく、また、脱水操作途中で各原料を追加投入してもかまわない。脱水工程では、媒体として有機アミド溶媒を用いる。脱水工程で使用する有機アミド溶媒は、重合工程で使用する有機アミド溶媒と同一のものであることが好ましく、工業的に入手が容易であることから N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）がより好ましい。有機アミド溶媒の使用量は、反応槽内に投入する硫黄源 1 モル当たり、通常 0 . 1 ~ 1 0 k g 程度である。

【 0 0 5 7 】

脱水操作は、反応槽内へ原料を投入した後、前記各成分を含有する混合物を、通常 3 0 0 以下、好ましくは 1 0 0 ~ 2 5 0 の温度範囲内で、通常 1 5 分間から 2 4 時間、好

ましくは30分間～10時間、加熱する方法により行われる。加熱方法は、一定温度を保持する方法、段階的または連続的に昇温する方法、あるいは両者を組み合わせた方法がある。脱水工程は、バッチ式、連続式、または両方式の組み合わせ方式などにより行われる。脱水工程を行う装置は、重合工程に用いられる重合槽（反応缶）と同じであっても、あるいは異なるものであってもよい。

【0058】

脱水工程では、加熱により水及び有機アミド溶媒が蒸気となって留出する。したがって、留出物には、水と有機アミド溶媒とが含まれる。留出物の一部は、有機アミド溶媒の系外への排出を抑制するために、系内に環流してもよいが、水分量を調節するために、水を含む留出物の少なくとも一部は系外に排出する。留出物を系外に排出する際に、微量の有機アミド溶媒が水と同伴して系外に排出される。

10

【0059】

脱水工程では、硫黄源に起因する硫化水素が揮散する。すなわち、脱水工程では、前記混合物を加熱するが、加熱によって硫黄源と水とが反応して、硫化水素とアルカリ金属水酸化物とが生成し、気体の硫化水素は揮散する。例えば、アルカリ金属水硫化物1モルと水1モルが反応すると、硫化水素1モルとアルカリ金属水酸化物1モルが生成する。水を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出するのに伴い、揮散した硫化水素も系外に排出される。

【0060】

脱水工程で系外に揮散する硫化水素によって、脱水工程後に系内に残存する混合物中の硫黄源の量は、投入した硫黄源の量よりも減少する。アルカリ金属水硫化物を主成分とする硫黄源を使用すると、脱水工程後に系内に残存する混合物中の硫黄源の量は、投入した硫黄源のモル量から系外に揮散した硫化水素のモル量を差し引いた値と実質的に等しくなる。脱水工程で反応槽内に投入した硫黄源と区別するために、脱水工程後に系内に残存する混合物中の硫黄源を「有効硫黄源」と呼ぶ。この有効硫黄源は、仕込み工程とその後の重合工程における「仕込み硫黄源」である。つまり、本発明において、「仕込み硫黄源」とは、脱水工程後に混合物中に存在している有効硫黄源を意味している。

20

【0061】

脱水工程後の有効硫黄源は、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属硫化物を含む混合物であると推定されるが、その具体的な形態については、特に限定されない。従来、有機アミド溶媒中でアルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物とを加熱すると、*in situ* で反応してアルカリ金属硫化物が生成するといわれてきたので、脱水工程でアルカリ金属水酸化物を添加すると、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物との反応により、アルカリ金属硫化物が生成している可能性がある。

30

【0062】

他方、PAS樹脂の重合機構に関する最近の研究結果によれば、アルカリ金属水酸化物と有機アミド溶媒とが加熱により反応して、アルカリ金属アルキルアミノアルキルカルボキシレートが生成し、このアルカリ金属アルキルアミノアルキルカルボキシレートとアルカリ金属水硫化物とが錯体を形成すると指摘されている。

【0063】

したがって、脱水工程後の有効硫黄源の具体的な化合物としての形態については、特に限定されないが、有効硫黄源がジハロ芳香族化合物と重合反応してPAS樹脂を生成し、かつ有効硫黄源（仕込み硫黄源）とその他の成分とのモル比が重合反応に大きく影響することは明らかである。脱水工程で最初に投入した硫黄源の量は、硫化水素の系外への揮散によって、脱水工程後には減少するため、系外に揮散した硫化水素の量に基づいて、脱水工程後に系内に残存する混合物中に含まれる硫黄源（有効硫黄源）の量を定量する必要がある。有効硫黄源の量を正確に定量することが、有効硫黄源とアルカリ金属水酸化物とのモル比、及び有効硫黄源とジハロ芳香族化合物とのモル比を調整する上で重要となる。このような有効硫黄源の正確な定量方法は、この技術分野で既に確立された技術である。

40

【0064】

50

脱水工程では、水和水や水媒体、副生水などの水分を必要量の範囲内になるまで脱水する。脱水工程では、有効硫黄源 1 モルに対して、好ましくは 0.00 ~ 2.00 モル、より好ましくは 0.00 ~ 1.80 モルになるまで脱水することが望ましい。脱水工程で水分量が少なくなり過ぎた場合は、仕込み工程で水を添加して所望の水分量に調節することができる。

【0065】

アルカリ金属硫化物は、水との平衡反応によりアルカリ金属水酸化物を生成する。アルカリ金属水硫化物を主成分とする硫黄源を用いる製造方法では、少量成分のアルカリ金属硫化物の量を考慮して、有効硫黄源 1 モルに対するアルカリ金属水酸化物の仕込み量のモル比を算出する。また、脱水工程で硫化水素が系外に揮散すると、揮散した硫化水素とほぼ等モルのアルカリ金属水酸化物が生成するので、脱水工程で系外に揮散した硫化水素の量も考慮して、有効硫黄源 1 モルに対するアルカリ金属水酸化物の仕込み量のモル比を算出する。

10

【0066】

脱水工程において、有機アミド溶媒、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源、及び硫黄源 1 モル当たり 0.900 ~ 1.050 モルのアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を加熱して、該混合物を含有する系内から水を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出することが好ましい。

【0067】

脱水工程で硫黄源 1 モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル比が小さすぎると、揮散する硫化水素の量が多くなり、仕込み硫黄源量の低下による生産性の低下を招いたり、あるいは脱水後に残存する仕込み硫黄源に過硫化成分が増加することによる異常反応や生成 P A S の品質低下が起こり易くなる。硫黄源 1 モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル比が大きすぎると、有機アミド溶媒の変質が増大することがある。

20

【0068】

脱水工程を行う装置は、後続する重合工程に用いられる反応槽と同じであっても、あるいは異なるものであってもよい。装置の材質は、チタンのような耐食性材料が好ましい。脱水工程では、通常、有機アミド溶媒の一部が水と同伴して反応槽外に排出される。硫化水素は、ガスとして系外に排出される。

【0069】

30

2.9.2. 仕込み工程

仕込み工程では、脱水工程で系内に残存する混合物とジハロ芳香族化合物とを混合して、有機アミド溶媒、硫黄源（仕込み硫黄源）、アルカリ金属水酸化物、水分、及びジハロ芳香族化合物を含有する仕込み混合物を調製する。一般に、脱水工程で各成分の含有量が変動するため、仕込み工程での各成分量の調整は、脱水工程で得られた混合物中の各成分の量を考慮して行う必要がある。

【0070】

本発明の製造方法では、仕込み工程において、仕込み硫黄源 1 モル当りの各成分の割合が、アルカリ金属水酸化物が 0.950 ~ 1.090 モル、水分が 0.00 ~ 2.00 モル、及びジハロ芳香族化合物が 0.950 ~ 1.200 モルとなるように、これら各成分を含有する仕込み混合物を調製することが望ましい。「仕込み硫黄源」（有効硫黄源）の量は、「脱水工程で投入した硫黄源のモル量」から「脱水工程で揮散した硫化水素のモル量」を引くことによって算出することができる。

40

【0071】

仕込み混合物における各成分の量比（モル比）の調整は、通常、脱水工程で得られた混合物中に、仕込み硫黄源以外の成分を添加することにより行う。ジハロ芳香族化合物は、仕込み工程で混合物中に添加する。脱水工程で得られた混合物中のアルカリ金属水酸化物や水の量が少ない場合には、仕込み工程でこれらの成分を追加する。脱水工程で有機アミド溶媒の留出量が多すぎる場合などは、仕込み工程で有機アミド溶媒を追加する。したがって、仕込み工程では、ジハロ芳香族化合物に加えて、必要に応じて有機アミド溶媒、水

50

及びアルカリ金属水酸化物を添加してもよい。

【0072】

脱水工程で硫化水素が揮散すると、平衡反応により、アルカリ金属水酸化物が生成し、脱水工程後の混合物中に残存することになる。したがって、これらの量を正確に把握して、仕込み工程での「仕込み硫黄源」に対するアルカリ金属水酸化物のモル比を決定することが望ましい。アルカリ金属水酸化物のモル数は、脱水時に生成した硫化水素に伴い生成するアルカリ金属水酸化物のモル数、脱水前に添加したアルカリ金属水酸化物のモル数、及び仕込み工程で添加したアルカリ金属水酸化物のモル数に基づいて算出される。

【0073】

仕込み硫黄源 1 モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル比が大きすぎると、有機アミド溶媒の変質を増大させたり、重合時の異常反応や分解反応を引き起こしたりすることがある。さらに、生成する分岐型 P A S 樹脂の収率の低下や品質の低下を引き起こすことが多くなる。仕込み硫黄源 1 モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル量は、好ましくは 0 . 9 5 0 ~ 1 . 0 9 0 モル、より好ましくは 0 . 9 8 0 ~ 1 . 0 7 0 モル、特に好ましくは 1 . 0 0 0 ~ 1 . 0 6 0 モルである。前段重合工程では、仕込み硫黄源 1 モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル比を上記範囲内とすることにより重合反応を安定的に実施し、高品質の分岐型 P A S 樹脂を得ることが容易になる。

【0074】

仕込み工程において、硫黄源として、50 モル% 超過のアルカリ金属水硫化物と 50 モル% 未満のアルカリ金属硫化物とを含む硫黄源を含有する仕込み混合物を調製することが好ましい。このような組成を有する硫黄源は、実際には、脱水工程で調製する。

【0075】

仕込み工程において、仕込み硫黄源 1 モル当りの水分のモル量は、好ましくは 0 . 0 0 ~ 2 . 0 0 モル、より好ましくは 0 . 7 0 ~ 1 . 8 0 モル、特に好ましくは 0 . 9 0 ~ 1 . 6 0 モルの範囲となるように調整することが望ましい。前段重合工程において、共存水分量が少なすぎると、生成ポリマーの分解反応など好ましくない反応が起こり易くなる。共存水分量が多すぎると、重合反応速度が著しく遅くなったり、分解反応が生じたりする。

【0076】

仕込み工程において、仕込み硫黄源 1 モル当り、好ましくは 0 . 9 5 0 ~ 1 . 2 0 0 モル、より好ましくは 0 . 9 8 0 ~ 1 . 1 5 0 モル、特に好ましくは 1 . 0 0 0 ~ 1 . 1 0 0 モルのジハロ芳香族化合物を含有する仕込み混合物を調製することが望ましい。ジハロ芳香族化合物の使用割合が前記範囲外になると、熔融粘度を所望の範囲内に制御することが困難になる。

【0077】

仕込み工程において、有機アミド溶媒は、仕込み硫黄源 1 モル当り、通常 0 . 1 ~ 1 0 k g、好ましくは 0 . 1 5 ~ 1 k g の範囲とすることが望ましい。有機アミド溶媒の量は、上記範囲内であれば、重合工程の途中でその量を変化させてもよい。

【0078】

2 . 9 . 3 . 前段重合工程

本発明の好ましい製造方法では、仕込み混合物を 1 7 0 ~ 2 7 0 の温度に加熱することにより、水分を含有する有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合反応させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が 8 0 % 以上となった時点で、重合反応混合物中に、仕込み硫黄源 1 モル当り 0 . 0 1 0 ~ 0 . 1 0 0 モルのポリハロ芳香族化合物及び相分離剤を添加する。

【0079】

重合反応方式は、バッチ式、連続式、あるいは両方式の組み合わせでもよい。バッチ式重合では、重合サイクル時間を短縮する目的のために、2 つ以上の反応槽を用いる方式を用いてもよい。加熱方法は、一定温度を保持する方法、段階的または連続的な昇温方法、あるいは両方法の組み合わせが用いられる。重合反応の途中で重合温度を下げることもで

10

20

30

40

50

きる。

【0080】

重合反応時間は、後段重合工程での重合時間との合計で、一般に10分間～72時間、好ましくは30分間～48時間である。前段重合工程での重合時間は、多くの場合、30分間から5時間までである。前段重合工程は、温度条件を段階的に変化させたり、水やアルカリ金属水酸化物を分割して添加したりする複数の工程から構成されていてもよい。前段重合工程では、通常、生成するポリマーを含む各成分が均一に溶解した反応系での重合反応が行われる。

【0081】

前段重合工程では、仕込み混合物を好ましくは170～270℃、より好ましくは180～240℃、特に好ましくは190～235℃の温度に加熱して重合反応を開始させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が80%以上のプレポリマーを生成させる。前段重合工程において、重合温度を高くしすぎると、副反応や分解反応が生じ易くなる。

【0082】

ジハロ芳香族化合物の転化率は、好ましくは80～98%、より好ましくは80～95%、特に好ましくは85～95%である。ジハロ芳香族化合物の転化率は、反応混合物中に残存するジハロ芳香族化合物の量をガスクロマトグラフィにより求め、その残存量とジハロ芳香族化合物の仕込み量と硫黄源の仕込み量に基づいて算出することができる。ジハロ芳香族化合物を「DHA」で表すと、ジハロ芳香族化合物を硫黄源に対してモル比で過剰に添加した場合は、下記式1：

$$\text{転化率} = \{ \text{DHA 仕込み量 (モル)} - \text{DHA 残存量 (モル)} \} / \{ \text{DHA 仕込み量 (モル)} - \text{DHA 過剰量 (モル)} \} \quad (1)$$

により転化率を算出することができる。上記以外の場合には、下記式2：

$$\text{転化率} = \{ \text{DHA 仕込み量 (モル)} - \text{DHA 残存量 (モル)} \} / \{ \text{DHA 仕込み量 (モル)} \} \quad (2)$$

により転化率を算出することができる。

【0083】

本発明の製造方法では、水分を含有する有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合反応させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が80%以上となった時点で、重合反応混合物中に、仕込み硫黄源1モル当り0.010～0.100モルのポリハロ芳香族化合物及び相分離剤を添加する。ジハロ芳香族化合物の転化率が80%以上の時点では、重合反応混合物に含まれる生成ポリマー（プレポリマー）の重量平均分子量は、通常、6000以上となる。

【0084】

ポリハロ芳香族化合物は、仕込み硫黄源1モル当り、0.010～0.100モル、好ましくは0.020～0.080モル、より好ましくは0.020～0.070モルの割合で用いられる。ポリハロ芳香族化合物の使用量が多すぎると、分岐型PAS樹脂の溶融粘弾性tanδが小さくなりすぎて、バリ抑制効果が低下する。ポリハロ芳香族化合物の使用量が少なすぎると、分岐構造の導入が不十分となり、バリ抑制効果が損なわれる。

【0085】

前段重合工程の初期から反応系内にポリハロ芳香族化合物を存在させて重合反応を開始すると、分岐型PAS樹脂の溶融粘度が著しく増大し、バリ抑制効果が不十分となる上、成形品の表面性が損なわれる。前段重合工程の初期から反応系内にポリハロ芳香族化合物を存在させて重合反応を開始し、後段重合工程での重合時間を著しく短縮すると、溶融粘度が低い分岐型PAS樹脂を得ることができるが、該分岐型PAS樹脂は、溶融粘弾性tanδが大きくなりすぎて、バリ抑制効果が不十分となる。

【0086】

ジハロ芳香族化合物の転化率が80%未満の段階でポリハロ芳香族化合物を添加すると、得られる分岐型PAS樹脂の溶融粘度が高くなる傾向を示す一方、溶融粘弾性tanδが小さくなりすぎて、バリ抑制効果が不十分となる。

【 0 0 8 7 】

ポリハロ芳香族化合物の添加時期は、ジハロ芳香族化合物の転化率が 80 ~ 98 %の間とすることが好ましく、ジハロ芳香族化合物の転化率が 85 ~ 95 %の間とすることがより好ましい。前段重合温度が高い場合には、重合反応の途中で重合温度を下げて、ジハロ芳香族化合物の転化率が 80 %以上となった時点でポリハロ芳香族化合物を添加し、そして、後段重合温度にまで昇温することができる。前段重合工程終了時の重合反応混合物の温度は、後段重合工程で具体的に採用する所定の重合温度より低くなるように設定することが望ましい。

【 0 0 8 8 】

ジハロ芳香族化合物の転化率が 80 %以上の時点で相分離剤も添加する。相分離剤は、ポリハロ芳香族化合物と実質的に同時に添加してもよく、あるいはポリハロ芳香族化合物の添加後に添加してもよい。例えば、ジハロ芳香族化合物の転化率が 80 %以上となった時点で、重合反応混合物中に、ポリハロ芳香族化合物を添加し、その後、ジハロ芳香族の転化率が 98 %以下、好ましくは 95 %以下の時点で相分離剤を添加することができる。

【 0 0 8 9 】

相分離剤としては、前述のアルカリ金属カルボン酸塩や水などを使用することができるが、好ましくは水を使用する。水を用いると、コストが安価で、後処理も容易となるので好ましい。相分離剤として水を使用する場合には、前段重合工程において、ジハロ芳香族化合物の転化率が 80 %以上となった時点で、重合反応混合物中に、重合反応混合物中の水分量（合計水分量）が仕込み硫黄源 1 モル当り 2 . 00 モル超過 10 . 00 モル以下となるように水を添加することが好ましい。相分離剤として水を加えて、重合反応混合物中の水分量を仕込み硫黄源 1 モル当り、より好ましくは 2 . 30 ~ 7 . 00 モル、さらに好ましくは 2 . 50 ~ 5 . 00 モルとなるようにすることが望ましい。

【 0 0 9 0 】

後段重合工程では、相分離剤を添加することにより、通常、ポリマー濃厚相とポリマー希薄相とに相分離した状態で重合反応が継続される。相分離剤の添加量が少なすぎると、相分離重合を行うことが困難になり、所望の特性を有する分岐型 P A S 樹脂を得ることが困難になる。相分離剤の添加量が多すぎると、重合反応に長時間を必要としたり、粒状ポリマーを生成させることが困難になったりする。

【 0 0 9 1 】

2 . 9 . 4 . 昇温工程

前段重合工程でポリハロ芳香族化合物と相分離剤とを添加した後、重合反応混合物を昇温速度 10 ~ 60 / 時間で加熱して、240 以上、好ましくは 245 以上の温度に昇温する。後段重合工程では、240 ~ 290 の温度に加熱して重合反応を継続するため、前段重合工程後、重合反応混合物を加熱して後段重合工程に適した温度に昇温させる必要がある。加熱温度の上限は、後段重合温度の上限である。

【 0 0 9 2 】

昇温速度が遅すぎると、製造時間が伸びて生産効率が低下する。他方、昇温速度が速すぎると、相分離したポリマー濃厚相の中で生成ポリマーが凝集し、肥大化する。そのため、分岐型 P A S 樹脂が大粒子化または塊状化する。また、昇温速度が速すぎると、場合によっては、生成ポリマーの溶融粘度の急上昇が起こることがある。昇温速度は、好ましくは 15 ~ 55 / 時間、より好ましくは 20 ~ 50 / 時間である。

【 0 0 9 3 】

2 . 9 . 5 . 後段重合工程

後段重合工程では、通常、ポリマー濃厚相とポリマー希薄相とに相分離した状態で重合反応が継続される。一般に、攪拌下に重合反応が行われるため、実際には、有機アミド溶媒（ポリマー希薄相）中に、ポリマー濃厚相が液滴として分散した状態で相分離重合反応が行われる。相分離状態は、後段重合反応の進行につれて明瞭に観察されるようになる。重合反応方式は、バッチ式、連続式、あるいは両方式の組み合わせでもよい。バッチ式重合では、重合サイクル時間を短縮する目的のために、2 つ以上の反応槽を用いる方式を用

いてもかまわない。

【 0 0 9 4 】

後段重合工程では、240～290、好ましくは245～270の温度で重合反応を継続する。重合温度は、一定の温度に維持することができるが、必要に応じて、段階的に昇温または降温してもよい。

【 0 0 9 5 】

重合反応時間は、前段重合工程での重合時間との合計で、一般に10分間～72時間、好ましくは30分間～48時間である。後段重合工程での重合時間は、多くの場合、2～10時間程度である。

【 0 0 9 6 】

2.10. 後処理工程

重合反応後の後処理は、常法に従って行うことができる。例えば、重合反応の終了後、重合反応混合物を冷却すると生成ポリマーを含むスラリーが得られる。冷却したスラリーをそのまま、あるいは水などで希釈してから、濾別し、洗浄・濾過を繰り返し、そして乾燥することにより、分岐型PAS樹脂を回収することができる。本発明の製造方法によれば、粒状ポリマーを生成させることができるため、スクリーンを用いて篩分する方法により粒状ポリマーをスラリーから分離することが、副生物やオリゴマーなどから容易に分離することができるため好ましい。スラリーは、高温状態のまま粒状ポリマーを篩分してもよい。

【 0 0 9 7 】

篩分後、ポリマーを重合溶媒と同じ有機アミド溶媒やケトン類（例えば、アセトン）、アルコール類（例えば、メタノール）等の有機溶媒で洗浄することが好ましい。ポリマーを高温水などで洗浄してもよい。ポリマーを、酸や塩化アンモニウムのような塩で処理することもできる。粒状ポリマーの平均粒子径が大きい場合には、所望の平均粒子径となるように粉碎工程を配置してもよい。粉碎及び／または分級を行うこともできる。

【 0 0 9 8 】

2.11. 分岐型PAS樹脂

前記製造方法によれば、重合反応後、必要に応じて生成ポリマーの粉碎工程を配置して、下記特性a～c：

a) 温度330、剪断速度 2 sec^{-1} で測定した溶融粘度が $11.0 \times 10^4 \sim 27.0 \times 10^4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、

b) 平均粒子径が $50 \sim 2000\text{ }\mu\text{m}$ 、及び

c) 温度310、角速度 1 rad/sec で測定した溶融粘弾性 $\tan\delta$ が $0.10 \sim 0.30$ 、好ましくは $0.11 \sim 0.29$

を有する分岐型PAS樹脂を得ることができる。

【 0 0 9 9 】

本発明の分岐型PAS樹脂の溶融粘度（温度330、剪断速度 2 sec^{-1} で測定）は、バリ抑制効果と成形品の表面性とを高度にバランスさせる上で、好ましくは $12.0 \times 10^4 \sim 26.0 \times 10^4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ である。本発明の分岐型PAS樹脂の平均粒子径は、バリ抑制効果と成形品の表面性とを高度にバランスさせる上で、好ましくは $50 \sim 1500\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $60 \sim 1400\text{ }\mu\text{m}$ である。各成分の配合割合の範囲内において、バリ抑制効果と成形品の表面性とを安定的にバランスさせる観点から、分岐型PAS樹脂の平均粒子径を $80 \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内とすることができる。本発明の分岐型PAS樹脂の溶融粘弾性 $\tan\delta$ （温度310、角速度 1 rad/sec で測定）は、好ましくは $0.11 \sim 0.29$ である。

【 0 1 0 0 】

分岐型PAS樹脂の溶融粘度が高すぎると、バリ抑制効果が不十分となり、かつ成形品の表面性が悪くなる。分岐型PAS樹脂の溶融粘度が低すぎると、バリ抑制効果が劣悪となる。分岐型PAS樹脂の平均粒子径が小さすぎると、取り扱い、計量などが困難になる。分岐型PAS樹脂の平均粒子径が大きくなりすぎると、直鎖型PAS樹脂などの他の樹

10

20

30

40

50

脂とブレンドすることが困難になり、成形性が低下する。分岐型 P A S 樹脂の溶融粘弾性 $\tan \delta$ が小さすぎると、バリ抑制効果が劣悪となる。分岐型 P A S 樹脂の溶融粘弾性 $\tan \delta$ が大きすぎると、バリ抑制効果が劣悪となる。

【0101】

成形品の表面性の観点から、分岐型 P A S 樹脂の溶融粘度と平均粒子径は、図 1 に示すように、温度 330、剪断速度 2 sec^{-1} で測定した溶融粘度を x 軸（横軸；単位 = $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）とし、平均粒子径を y 軸（縦軸；単位 = μm ）とするグラフにおいて、 $x = 11.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 2000 \mu\text{m}$ で表される点 A、 $x = 11.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 50 \mu\text{m}$ で表される点 B、 $x = 27.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 50 \mu\text{m}$ で表される点 C、 $x = 27.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 160 \mu\text{m}$ で表される点 D、及び $x = 11.7 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 2000 \mu\text{m}$ で表される点 E からなる 5 つの点を、各直線によって結んだときに形成される五角形の領域内に入ることが好ましい。本発明では、この五角形の領域内に入る。したがって、実施例 4、7、8 は、参考例となる。

10

【0102】

換言すれば、溶融粘度を x ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) とし、平均粒子径を y (μm) としたとき、x 及び y が下記式 (1) ~ (5) :

$$y = 50 \quad (1)、$$

$$y = 2000 \quad (2)、$$

$$x = 11.0 \times 10^4 \quad (3)、$$

$$x = 27.0 \times 10^4 \quad (4)、及び$$

$$y = -0.012x + 3400 \quad (5)$$

20

で囲まれる領域内にある分岐型 P A S 樹脂が、成形品の表面性に優れる点で好ましい。上記式 (5) は、後記する実施例及び比較例における表面性の評価結果と、各分岐型 P A S 樹脂の溶融粘度及び平均粒子径との関係に基づいて導き出された経験式である。

【0103】

また、成形品の表面性の観点から、分岐型 P A S 樹脂の溶融粘度と平均粒子径は、図 2 に示すように、温度 330、剪断速度 2 sec^{-1} で測定した溶融粘度を x 軸（横軸；単位 = $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）とし、平均粒子径を y 軸（縦軸；単位 = μm ）とするグラフにおいて、 $x = 12.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 1500 \mu\text{m}$ で表される点 a、 $x = 12.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 50 \mu\text{m}$ で表される点 b、 $x = 26.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 50 \mu\text{m}$ で表される点 c、 $x = 26.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 280 \mu\text{m}$ で表される点 d、及び $x = 15.8 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $y = 1500 \mu\text{m}$ で表される点 e からなる 5 つの点を、各直線によって結んだときに形成される五角形の領域内に入ることがより好ましい。

30

【0104】

換言すれば、溶融粘度を x ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) とし、平均粒子径を y (μm) としたとき、x 及び y が下記式 (I) ~ (V) :

$$y = 50 \quad (I)、$$

$$y = 1500 \quad (II)、$$

$$x = 12.0 \times 10^4 \quad (III)、$$

$$x = 26.0 \times 10^4 \quad (IV)、及び$$

$$y = -0.012x + 3400 \quad (V)$$

40

で囲まれる領域内にある分岐型 P A S 樹脂が、成形品の表面性に優れる点でより好ましい。上記式 (V) は、後記する実施例及び比較例における表面性の評価結果と、各分岐型 P A S 樹脂の溶融粘度及び平均粒子径との関係に基づいて導き出された経験式である。

【0105】

本発明で使用する分岐型 P A S 樹脂は、直鎖型 P A S 樹脂を高温で熱処理することによって架橋した熱架橋型 P A S 樹脂に比較して、色調及び熱安定性の点で優れており、金型などの金属に対する腐食性も小さなものである。

【0106】

3. 無機充填剤

50

本発明で使用する無機充填剤としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、微粉化炭酸カルシウム、特殊カルシウム系充填剤などの炭酸カルシウム粉末；霞石閃長石微粉末、モンモリロナイト、ベントナイト等の焼成クレー、シラン改質クレーなどのクレー（ケイ酸アルミニウム粉末）；タルク；溶融シリカ、結晶シリカなどのシリカ（二酸化ケイ素）粉末；ケイ藻土、ケイ砂などのケイ酸含有化合物；軽石粉、軽石バルーン、スレート粉、雲母粉などの天然鉱物の粉碎品；アルミナ（酸化アルミニウム）、アルミナコロイド（アルミナゾル）、アルミナホワイト、硫酸アルミニウムなどのアルミナ含有化合物；硫酸バリウム、リトポン、硫酸カルシウム、二硫化モリブデン、グラファイト（黒鉛）などの鉱物；ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、発泡ガラスビーズなどのガラス系フィラー；フライアッシュ球、火山ガラス中空体、合成無機中空体、単結晶チタン酸カリ、カーボン繊維、カーボンナノチューブ、炭素中空球、炭素64フラレン、無煙炭粉末、人造氷晶石（クリオライト）、酸化チタン、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、チタン酸カリウム、亜硫酸カルシウム、マイカ、アスベスト、ケイ酸カルシウム、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維などが挙げられる。

10

【0107】

これらの無機充填剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。無機充填剤を配合することにより、機械的物性に優れた樹脂組成物を得ることができる。無機充填剤の形状としては、粉末状、粒状、繊維状、フレーク状、ウイスキーなど任意であるが、これらの中でも、繊維状無機充填剤が好ましい。繊維状無機充填剤としては、例えば、ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、シリカ繊維、シリカ/アルミナ繊維、チタン酸カリ繊維が挙げられる。これらの中でも、ガラス繊維及び炭素繊維が好ましく、ガラス繊維がより好ましい。

20

【0108】

4. P A S樹脂組成物

本発明のP A S樹脂組成物は、直鎖型P A S樹脂100重量部に対して、分岐型P A S樹脂1～50重量部、及び無機充填剤1～400重量部を配合してなる樹脂組成物である。分岐型P A S樹脂の配合割合は、好ましくは5～45重量部、より好ましくは7～40重量部である。分岐型P A S樹脂の配合割合が過小であると、バリ抑制効果が低下する。分岐型P A S樹脂の配合割合が過大であると、成形性及び機械的強度が低下傾向を示す。

30

【0109】

無機充填剤の配合割合は、好ましくは5～300重量部、より好ましくは10～250重量部である。無機充填剤を配合することにより、樹脂組成物の機械的強度を高めることができる。無機充填剤の配合割合が過小であると、機械的強度を十分に高めることが困難になる。無機充填剤の配合割合が過大であると、成形性、熱安定性、機械的強度が低下傾向を示す。

【0110】

本発明のP A S樹脂組成物には、その特性を損なわない範囲で、必要に応じて、他の熱可塑性樹脂、有機充填剤、各種配合剤を添加することができる。他の熱可塑性樹脂としては、例えば、液晶性ポリマー、芳香族ポリエステル、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン- α -オレフィン共重合体、ポリ-4-メチルペンテン-1などのポリオレフィン樹脂；ナイロン6、ナイロン66、芳香族ナイロンなどのポリアミド樹脂；熱可塑性ノルボルネン系樹脂などの環状オレフィン樹脂；ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリアクリロニトリル・スチレン（A S樹脂）、ポリスチレンが挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0111】

ポリオレフィン樹脂としては、反応性官能基を有するポリオレフィン樹脂及びオレフィン共重合体も使用することができる。これらのポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポ

50

リエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン - プロピレン共重合体、エチレン - α - オレフィン共重合体が挙げられる。反応性官能基としては、例えば、酸無水物基、グリシジル基、カルボキシル基が挙げられる。より具体的には、エチレンまたは α - オレフィンと α , β - 不飽和酸のグリシジルエステルからなる共重合体が好ましい。 α , β - 不飽和酸のグリシジルエステルとしては、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジルが挙げられ、これらの中でもメタクリル酸グリシジルが好ましい。ポリオレフィン樹脂としては、他の不飽和モノマー、例えば、ビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、(メタ)アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリロニトリル、スチレンを含有率が 40 重量%以下で共重合したものでよい。

10

【0112】

有機充填剤としては、例えば、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリアラミド繊維、フッ素繊維、エポナイト粉末、熱硬化性樹脂中空球、熱硬化性樹脂フィラー、エポキシ樹脂フィラー、シリコン系フィラー、サラン中空球、セラック、木粉、コルク粉末、ポリビニルアルコール繊維、セルロースパウダ、木材パルプが挙げられるが、これらに限定されない。

【0113】

その他の配合剤としては、熱可塑性樹脂材料の技術分野で一般に用いられているものであれば格別な制限はなく、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、近赤外線吸収剤、染料や顔料などの着色剤、滑剤、可塑剤、帯電防止剤、蛍光増白剤、難燃剤が挙げられる。

20

【0114】

本発明の効果を損なわない範囲で、バリなどの物性を改良する目的で、シラン化合物を配合することができる。シラン化合物としては、ビニルシラン、メタクリロキシシラン、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシラン等の各種タイプのもが含まれる。より具体的には、例えば、ビニルトリクロルシラン、 γ - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ - メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられるが、これらに限定されない。

【0115】

本発明の P A S 樹脂組成物は、上記成分を必要に応じて混合して調製される。混合方法は、これらの成分が十分に分散する方法であれば、特に限定されない。P A S 樹脂組成物を製造する方法としては、各成分を予備的に混合した後、混合物を、例えば、ミキサーや二軸混練機、ロール、ブラベンダー、一軸または二軸押出機などに供給して、熔融状態で混練する方法がある。特に、各成分を、押出機を用いて熔融状態にて混練した後、棒状に押し出し、これを適当な長さに切ってペレットとするのが、生産性が高いので好ましい。熔融混練時の温度は、樹脂成分が熔融する温度より 5 から 100 高い温度であり、好ましくは樹脂の融点より 10 から 60 高い温度である。本発明の P A S 樹脂組成物の製造方法は、前記製造方法により分岐状 P A S 樹脂を製造し、該分岐状 P A S 樹脂を直鎖型 P A S 樹脂や無機充填剤などとブレンドする方法を包含している。

30

40

【0116】

本発明の P A S 樹脂組成物は、一般的な熔融加工法により各種成形品に成形することができる。具体的には、本発明の P A S 樹脂組成物は、例えば、射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形、ブロー成形等により成形することができる。本発明の P A S 樹脂を用いて得られた成形品は、電気・電子機器部品材料、自動車機器部品材料、化学機器部品材料、水廻り関連部品材料など広範な技術分野に用いることができる。

【実施例】

【0117】

以下、実施例(実施例 4、7、8 は参考例である)及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。物性及び特

50

性の測定方法及び評価方法は、下記の通りである。

【 0 1 1 8 】

(1) 熔融粘度

1 . 1 . 測定方法 1

乾燥ポリマー約 2 0 g を用いて、東洋精機製キャピログラフ 1 - C により熔融粘度を測定した。キャピラリーとして、直径 1 mm ϕ × 長さ 1 0 mm のフラットダイを使用した。設定温度は、3 1 0 とした。ポリマー試料を装置に導入し、3 1 0 で 5 分間保持した後、切断速度 1 2 1 6 s e c ⁻¹ で熔融粘度を測定した。

【 0 1 1 9 】

1 . 2 . 測定方法 2

乾燥ポリマー約 1 0 g を用いて、東洋精機製キャピログラフ 1 - C により熔融粘度を測定した。キャピラリーとして、直径 2 . 0 9 5 mm ϕ × 長さ 7 . 9 9 5 mm の流入角付きダイを使用した。設定温度は、3 3 0 とした。ポリマー試料を装置に導入し、3 3 0 で 5 分間保持した後、切断速度 2 s e c ⁻¹ で熔融粘度を測定した。

【 0 1 2 0 】

(2) 平均粒子径

J I S K - 0 0 6 9 に従い、下から、2 0 0 メッシュ、1 5 0 メッシュ、1 0 0 メッシュ、6 0 メッシュ、3 2 メッシュ、2 4 メッシュ、1 6 メッシュ、1 2 メッシュ、及び 7 メッシュの 9 個の篩を積み重ね、一番上の篩にポリマー試料を載せ、FRITSCH 社製電磁式篩振盪機 (Analysette 3) を使用して、振盪時間 = 1 5 分間、AMPLITUDE = 5、INTERVAL = 6 で測定を行った。

【 0 1 2 1 】

(3) バリ長さ

各樹脂組成物を、射出成形機を用いて下記の条件でバリ評価用の成形品を射出成形した。成形品のバリ発生部でのバリ長さを画像測定機にて計測し、解析することによって、バリ長さを求めた。この試験方法において、バリ長さが 1 0 0 μ m 以下であれば、バリ発生の抑制効果が良好であると評価することができる。

成形機： 東芝 6 0 t 成形機 E C 6 0 N - 1 . 5 A、

金型： バリ評価型 (バリ評価部クリアランス 2 0 μ m)、

シリンダー温度： N H 3 2 0 - 3 2 0 - 3 2 0 - 3 0 5 - 3 0 0 ()、

金型温度： 1 5 0 。

【 0 1 2 2 】

(4) 成形品の表面性

樹脂組成物を、射出成形機を用いて、下記条件で特定形状の成形品に射出成形した。

成形機： 東芝 6 0 t 成形機 E C 6 0 N - 1 . 5 A、

金型： 2 mm × 6 0 mm × 6 0 mm、

シリンダー温度： N H 3 2 0 - 3 2 0 - 3 2 0 - 3 0 5 - 3 0 0 ()、

金型温度： 1 5 0 。

【 0 1 2 3 】

このようにして得られたプレート 5 枚の表面を目視で観察し、以下の基準で表面性を評価した。不溶物の個数は、プレート 5 枚の合計である。

1 : 不溶物なし、

2 : 不溶物が 1 ~ 5 個有り、

3 : 不溶物が 6 ~ 2 0 個有り、

4 : 不溶物が 2 1 個以上有り。

【 0 1 2 4 】

(5) 金型腐食性

内径 2 0 mm、高さ 2 0 0 mm の試験管の底部に樹脂ペレット 4 g を入れ、そして、金属試験片 (S K D - 1 1、1 6 mm × 1 6 0 mm × 2 mm) を該ペレット最上部から約 2 0 mm の高さに吊した。試験管の開口部に栓をし、3 5 0 で 3 時間保持した後、金属試

10

20

30

40

50

試験片を調湿箱（温度 23、相対湿度 95%）中に入れて 24 時間放置した。しかる後、金属試験片の表面を目視にて観察し、以下の基準で評価した。

- A： 殆ど腐食が認められない、
- B： 僅かに腐食が認められる、
- C： 明らかに腐食が認められる。

【0125】

[合成例 1]

直鎖型 P A S 樹脂 A 1 の合成

(1) 脱水工程

ヨードメトリー法による分析値 63.44 重量%の水硫化ナトリウム (NaSH) 水溶液 1951 g、及び 74.78 重量%の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液 1151 g (NaOH 分として 21.52 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン (以下、「NMP」と略記) 6701 g と共にチタン製 20 リットルオートクレーブ (反応缶) に投入した。

【0126】

水硫化ナトリウム (NaSH) 水溶液 1951 g 中の硫黄分 (S) は、22.08 モルである。この水溶液の中和滴定法による NaSH 分析値が 61.86 重量% (21.53 モル) であり、硫化ナトリウム (Na₂S) が 0.55 モル含まれることになる。そこで、水硫化ナトリウムと硫化ナトリウムとからなる硫黄源を「S」と表記すると、脱水前の NaOH / NaSH は、1.00 (モル / モル) となり、NaOH / S は、0.97 (モル / モル) となる。

【0127】

反応缶内を窒素ガスで置換後、2.5 時間かけて、攪拌しながら徐々に 200℃ まで昇温して、水 893 g と NMP 853 g を留出させた。この際、0.4 モルの硫化水素 (H₂S) が揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効 S 量は、21.68 モルとなった。H₂S 揮散分は、投入 S 量に対して、1.79 モル%に相当した。

【0128】

(2) 仕込み工程

脱水工程の後、21.68 モルの有効 S を含む反応缶を 170℃ まで冷却し、p - ジクロロベンゼン (以下、「pDCB」と略記) 3379 g [pDCB / 有効 S = 1.060 (モル / モル)]、NMP 2284 g、及び水 114 g [缶内の合計水量 / 有効 S = 1.50 (モル / モル)] を加え、そして、缶内 NaOH / 有効 S = 1.054 (モル / モル) になるように、純度 97% の NaOH 16 g を加えた。反応缶内には、H₂S が揮散することにより生成した NaOH (0.78 モル) が含まれている。

【0129】

(3) 重合工程

反応缶に備え付けた攪拌機を 250 rpm で攪拌しながら、220℃ で 1.0 時間反応させ、その後、30 分間で 230℃ に昇温し、230℃ で 1.5 時間反応させた (前段重合工程)。前段重合終了時の pDCB の転化率は、90%であった。次いで、攪拌機の攪拌数を 400 rpm に上げ、攪拌を続けながら、水 442 g を圧入し [缶内の合計水量 / 有効 S = 2.63 (モル / モル)]、255℃ に昇温して、4.0 時間反応させた (後段重合工程)。

【0130】

(4) 後処理工程

反応終了後、反応混合物を室温付近まで冷却してから、反応液を 100 メッシュのスクリーンに通して粒状ポリマーを篩分した。分離したポリマーについて、アセトンにより 2 回洗浄し、水洗を 3 回行った後、0.3% 酢酸水洗を行い、さらに水洗を 4 回行って洗浄ポリマーを得た。洗浄ポリマーは、105℃ で 13 時間乾燥した。このようにして得られた粒状ポリマー A 1 の収率は、92%であった。温度 310℃、剪断速度 1216 sec⁻¹ で測定した該ポリマー A 1 の熔融粘度は、20 Pa・s であった。重合処方及びポリマー物性を表 1 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 1 】

[合成例 2]

分岐型 P A S 樹脂 B 1 の合成

(1) 脱水工程

ヨードメトリー法による分析値 62.87 重量%の水硫化ナトリウム (NaSH) 水溶液 1801 g、及び 74.40 重量%の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液 1080 g (NaOH 分として 20.08 モル) を NMP 6000 g と共にチタン製 20 リットルオートクレーブ (反応缶) に投入した。

【 0 1 3 2 】

水硫化ナトリウム (NaSH) 水溶液 1801 g 中の硫黄分 (S) は、20.20 モルである。この水溶液の中和滴定法による NaSH 分析値が 61.77 重量% (19.85 モル) であり、硫化ナトリウム (Na₂S) が 0.35 モル含まれることになる。そこで、水硫化ナトリウムと硫化ナトリウムとからなる硫黄源を「S」と表記すると、脱水前の NaOH / NaSH は、1.012 (モル / モル) となり、NaOH / S は、0.994 (モル / モル) となる。

10

【 0 1 3 3 】

反応缶内を窒素ガスで置換後、2 時間 20 分かけて、撹拌しながら徐々に 200℃ まで昇温して、水 861 g と NMP 718 g を留出させた。この際、0.38 モルの硫化水素 (H₂S) が揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効 S 量は、19.82 モルとなった。H₂S 揮散分は、投入 S 量に対して、1.88 モル%に相当した。

20

【 0 1 3 4 】

(2) 仕込み工程

脱水工程の後、19.82 モルの有効 S を含む反応缶を 170℃ まで冷却し、p-ジクロロベンゼン (pDCB) 3074 g [pDCB / 有効 S = 1.055 (モル / モル)]、NMP 3637 g、及び水 115 g [缶内の合計水量 / 有効 S = 1.50 (モル / モル)] を加え、そして、缶内 NaOH / 有効 S = 1.054 (モル / モル) になるように、純度 97% の NaOH 3 g を加えた。反応缶内には、H₂S が揮散することにより生成した NaOH (0.76 モル) が含まれている。

【 0 1 3 5 】

(3) 重合工程

反応缶に備え付けた撹拌機を 250 rpm で撹拌しながら、220℃ で 3.0 時間反応させ、その後、35 分間で 210℃ に降温させた (前段重合工程)。前段重合終了時の pDCB の転化率は、90% であった。次に、撹拌機の撹拌数を 400 rpm に上げ、撹拌を続けながら、1, 2, 4-トリクロロベンゼン (以下、「TCB」と略記) 120.2 g [TCB / 有効 S = 0.033 (モル / モル)]、及び水 589 g を圧入し [缶内の合計水量 / 有効 S = 3.15 (モル / モル)]、昇温速度 33℃ / 時間で 255℃ に昇温して、5.0 時間反応させた (後段重合工程)。

30

【 0 1 3 6 】

(4) 後処理工程

反応終了後、反応混合物を室温付近まで冷却してから、反応液を 100 メッシュのスクリーンに通して粒状ポリマーを篩分した。分離したポリマーについて、アセトンにより 2 回洗浄し、水洗を 3 回行った後、0.3% 酢酸水洗を行い、さらに水洗を 4 回行って洗浄ポリマーを得た。洗浄ポリマーは、105℃ で 13 時間乾燥した。このようにして得られた粒状ポリマーの収率は、83% であった。乾燥後のポリマー (平均粒子径 510 μm) を凍結粉碎により粉碎し、平均粒子径 90 μm の粉体とした。この粉体ポリマーをポリマー B 1 と呼ぶ。該ポリマー B 1 の重合処方及び物性データを表 1 に示す。

40

【 0 1 3 7 】

[合成例 3]

分岐型 P A S 樹脂 B 2 の合成

(1) 脱水工程

50

ヨードメトリー法による分析値 62.39 重量%の水硫化ナトリウム (NaSH) 水溶液 1840 g、及び 74.16 重量%の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液 1094 g (NaOH 分として 20.28 モル) を NMP 6005 g と共にチタン製 20 リットルオートクレーブ (反応缶) に仕込んだ。

【0138】

水硫化ナトリウム (NaSH) 水溶液 1840 g 中の硫黄分 (S) は、20.48 モルである。この水溶液の中和滴定法による NaSH 分析値が 61.09 重量% (20.05 モル) であり、硫化ナトリウム (Na_2S) が 0.43 モル含まれることになる。そこで、水硫化ナトリウムと硫化ナトリウムとからなる硫黄源を「 S 」と表記すると、脱水前の NaOH/NaSH は、1.011 (モル/モル) となり、 NaOH/S は、0.990 (モル/モル) となる。

10

【0139】

反応缶内を窒素ガスで置換後、2 時間かけて、撹拌しながら徐々に 200 まで昇温して、水 898 g と NMP 903 g を留出させた。この際、0.35 モルの硫化水素 (H_2S) が揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効 S 量は、20.12 モルとなった。 H_2S 揮散分は、投入 S 量に対して、1.73 モル%に相当した。

【0140】

(2) 仕込み工程

脱水工程の後、20.12 モルの有効 S を含む反応缶を 170 まで冷却し、p-ジクロロベンゼン (pDCB) 3114 g [$\text{pDCB}/\text{有効S} = 1.053$ (モル/モル)]、NMP 3952 g、及び水 128 g [缶内の合計水量/有効 $\text{S} = 1.50$ (モル/モル)] を加え、そして、缶内 $\text{NaOH}/\text{有効S} = 1.054$ (モル/モル) になるように、純度 97% の NaOH 6 g を加えた。反応缶内には、 H_2S が揮散することにより生成した NaOH (0.71 モル) が含まれている。

20

【0141】

(3) 重合工程

反応缶に備え付けた撹拌機を 250 rpm で撹拌しながら、220 で 3.0 時間反応させ、その後、35 分間で 210 に降温させた (前段重合工程)。前段重合終了時の pDCB の転化率は、91%であった。次に、撹拌機の撹拌数を 400 rpm に上げ、撹拌を続けながら、トリクロロベンゼン (TCB) 165.0 g [$\text{TCB}/\text{有効S} = 0.045$ (モル/モル)]、及び水 598 g を圧入し [缶内の合計水量/有効 $\text{S} = 3.15$ (モル/モル)]、昇温速度 36 / 時間で 255 に昇温して、2.0 時間反応させた (後段重合工程)。

30

【0142】

(4) 後処理工程

反応終了後、反応混合物を室温付近まで冷却してから、反応液を 100 メッシュのスクリーンに通して粒状ポリマーを節分した。分離したポリマーについて、アセトンにより 2 回洗浄し、水洗を 3 回行った後、0.3% 酢酸水洗を行い、さらに水洗を 4 回行って洗浄ポリマーを得た。洗浄ポリマーは、105 で 13 時間乾燥した。このようにして得られた粒状ポリマーの収率は、87%であった。該ポリマー B2 の重合処方及び物性データを表 1 に示す。

40

【0143】

[合成例 4]

分岐型 PAS 樹脂 B3 の合成

$\text{pDCB}/\text{有効S}$ を 1.055 (モル/モル) から 1.053 (モル/モル) に、後段重合への昇温速度を 33 / 時間から 30 / 時間に、それぞれ変更したこと以外は、合成例 2 (B1 の合成例) と同様の方法で合成を行った。このようにして得られた粒状ポリマーの収率は、84%であった。ポリマーの物性データを表 1 に示す。乾燥後のポリマー (平均粒子径 350 μm) を凍結粉碎により粉碎し、平均粒子径 110 μm の粉体とした。この粉体ポリマーをポリマー B3 と呼ぶ。該ポリマー B3 の重合処方及び物性データを

50

表 1 に示した。

【 0 1 4 4 】

[合成例 5]

分岐型 P A S 樹脂 B 4 の合成

p D C B / 有効 S を 1 . 0 5 3 (モル / モル) から 1 . 0 6 7 (モル / モル) に、T C B / 有効 S を 0 . 0 3 3 (モル / モル) から 0 . 0 3 4 (モル / モル) に、それぞれ変更したこと以外は、合成例 4 (B 3 の合成例) と同様の方法で合成を行った。このようにして得られた粒状ポリマーの収率は、83%であった。このポリマー B 4 の重合処方及び物性データを表 1 に示す。

【 0 1 4 5 】

10

[合成例 6]

分岐型 P A S 樹脂 B 5 の合成

p D C B / 有効 S を 1 . 0 5 3 (モル / モル) から 1 . 0 5 0 (モル / モル) に変更したこと以外は、合成例 4 (B 3 の合成例) と同様の方法で行った。このようにして得られた粒状ポリマーの収率は、84%であった。このポリマー B 5 の重合処方及び物性データを表 1 に示す。

【 0 1 4 6 】

[合成例 7]

分岐型 P A S 樹脂 B 6 の合成

p D C B / 有効 S を 1 . 0 5 3 (モル / モル) から 1 . 0 5 5 (モル / モル) に、T C B / 有効 S を 0 . 0 3 3 (モル / モル) から 0 . 0 5 7 (モル / モル) に、それぞれ変更したこと以外は、合成例 4 (B 3 の合成例) と同様の方法で合成を行った。このようにして得られた粒状ポリマーの収率は、85%であった。このポリマー B 6 の重合処方及び物性データを表 1 に示す。

20

【 0 1 4 7 】

【表 1】

表 1

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7
前段重合							
pDCB／有効 S	1.060	1.055	1.053	1.053	1.067	1.050	1.055
TCB／有効 S	0	0	0	0	0	0	0
NaOH／有効 S	1.054	1.054	1.054	1.054	1.054	1.054	1.054
H ₂ O／有効 S	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
温度／時間	220/1.0 230/1.5	220/3.0	220/3.0	220/3.0	220/3.0	220/3.0	220/3.0
前段重合終了時の温度	230	210	210	210	210	210	210
TCB と水の添加							
TCB 添加時の転化率	—	90	91	90	90	90	90
TCB／有効 S	0	0.033	0.045	0.033	0.034	0.033	0.057
H ₂ O／有効 S	2.63	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15
昇温速度	36	33	36	30	30	30	30
後段重合							
温度／時間	255/4.0	255/5.0	255/2.0	255/5.0	255/5.0	255/5.0	255/5.0
熔融粘度 (330°C, 2sec ⁻¹)	20*1	234,000	170,000	250,000	205,000	288,000	105,000
平均粒子径	—	510	400	350	1,040	200	450
粉碎後の平均粒子径	—	90	—	110	—	—	—
熔融粘性 (tan δ)							
ω = 1rad/sec	—	0.18	0.13	0.15	0.23	0.16	0.28
樹脂コード	A1	B1	B2	B3	B4	B5	B6
	直鎖型	分岐型	分岐型	分岐型	分岐型	分岐型	分岐型

【0148】

(脚注)

(*1) 直鎖型 P A S 樹脂の熔融粘度 20 P a ・ s は、温度 310 、 剪断速度 1216 s e c⁻¹ で測定した値である。

【0149】

10

20

30

40

50

〔合成例 8〕

分岐型 P A S 樹脂 B 7 の合成

(1) 脱水工程

ヨードメトリー法による分析値 62.39 重量%の水硫化ナトリウム (NaSH) 水溶液 1841 g、及び 74.16 重量%の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液 1094 g (NaOH 分として 20.29 モル) を NMP 6002 g と共にチタン製 20 リットルオートクレープ (反応缶) に仕込んだ。

【0150】

水硫化ナトリウム (NaSH) 水溶液 1841 g 中の硫黄分 (S) は、20.48 モルである。この水溶液の中和滴定法による NaSH 分析値が 61.09 重量% (20.06 モル) であり、硫化ナトリウム (Na₂S) が 0.43 モル含まれることになる。そこで、水硫化ナトリウムと硫化ナトリウムとからなる硫黄源を「S」と表記すると、脱水前の NaOH/NaSH は、1.012 (モル/モル) となり、NaOH/S は、0.991 (モル/モル) となる。

10

【0151】

反応缶内を窒素ガスで置換後、2 時間かけて、攪拌しながら徐々に 200 まで昇温して、水 922 g と NMP 848 g を留出させた。この際、0.35 モルの硫化水素 (H₂S) が揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効 S 量は、20.14 モルとなった。H₂S 揮散分は、投入 S 量に対して、1.70 モル%に相当した。

【0152】

20

(2) 仕込み工程

脱水工程の後、20.14 モルの有効 S を含む反応缶を 170 まで冷却し、p-ジクロロベンゼン (pDCB) 2844 g [pDCB/有効 S = 0.961 (モル/モル)]、NMP 3908 g、及び水 152 g [缶内の合計水量/有効 S = 1.50 (モル/モル)] を加え、そして、缶内 NaOH/有効 S = 1.054 (モル/モル) になるように、純度 97% の NaOH 7 g を加えた。反応缶内には、H₂S が揮散することにより生成した NaOH (0.69 モル) が含まれている。

【0153】

(3) 重合工程

反応缶に備え付けた攪拌機を 250 rpm で攪拌しながら、220 で 3.0 時間反応させ、その後、35 分間で 210 に降温させた (前段重合工程)。前段重合終了時の pDCB の転化率は、90%であった。次に、攪拌機の攪拌数を 400 rpm に上げ、攪拌を続けながら、トリクロロベンゼン (TCB) 409.3 g [TCB/有効 S = 0.113 (モル/モル)]、及び水 599 g を圧入し [缶内の合計水量/有効 S = 3.15 (モル/モル)]、昇温速度 58 / 時間で 255 に昇温して、5.0 時間反応させた (後段重合工程)。

30

【0154】

(4) 後処理工程

反応終了後、反応混合物を室温付近まで冷却してから、反応液を 100 メッシュのスクリーンに通して粒状ポリマーを篩分した。分離したポリマーについて、アセトンにより 2 回洗浄し、水洗を 3 回行った後、0.3% 酢酸水洗を行い、さらに水洗を 4 回行って洗浄ポリマーを得た。洗浄ポリマーは、105 で 13 時間乾燥した。このようにして得られた粒状ポリマーの収率は、84%であった。ポリマー B 7 の重合処方及び物性データを表 2 に示す。

40

【0155】

〔合成例 9〕

分岐型 P A S 樹脂 B 8 の合成

(1) 脱水工程

ヨードメトリー法による分析値 62.12 重量%の水硫化ナトリウム (NaSH) 水溶液 1696 g、及び 73.95 重量%の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液 972 g (

50

NaOH分として17.97モル)をNMP6004gと共にチタン製20リットルオートクレーブ(反応缶)に仕込んだ。

【0156】

水硫化ナトリウム(NaSH)水溶液1696g中の硫黄分(S)は、18.79モルである。この水溶液の中和滴定法によるNaSH分析値が59.50重量%(18.00モル)であり、硫化ナトリウム(Na₂S)が0.79モル含まれることになる。そこで、水硫化ナトリウムと硫化ナトリウムとからなる硫黄源を「S」と表記すると、脱水前のNaOH/NaSHは、0.998(モル/モル)となり、NaOH/Sは、0.956(モル/モル)となる。

【0157】

反応缶内を窒素ガスで置換後、2時間30分かけて、攪拌しながら徐々に200℃まで昇温して、水850gとNMP940gを留出させた。この際、0.45モルの硫化水素(H₂S)が揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効S量は、18.34モルとなった。H₂S揮散分は、投入S量に対して、2.40モル%に相当した。

【0158】

(2)仕込み工程

脱水工程の後、18.34モルの有効Sを含む反応缶を170℃まで冷却し、p-ジクロロベンゼン(pDCB)2715g[pDCB/有効S=1.007(モル/モル)]、TCB52g[TCB/有効S=0.015(モル/モル)]、NMP3604g、及び水160g[缶内の合計水量/有効S=1.50(モル/モル)]を加え、そして、缶内NaOH/有効S=1.054(モル/モル)になるように、純度97%のNaOH5gを加えた。反応缶内には、H₂Sが揮散することにより生成したNaOH(0.90モル)が含まれている。

【0159】

(3)重合工程

反応缶に備え付けた攪拌機を250rpmで攪拌しながら、220℃で4時間35分反応させ、その後、35分間で210℃に降温させた(前段重合工程)。前段重合終了時のpDCBの転化率は、92%であった。次に、攪拌機の攪拌数を400rpmに上げ、攪拌を続けながら、水826gを圧入し[缶内の合計水量/有効S=4.00(モル/モル)]、昇温速度33℃/時間で255℃に昇温して、5.0時間反応させた(後段重合工程)。

【0160】

(4)後処理工程

反応終了後、反応混合物を室温付近まで冷却してから、反応液を100メッシュのスクリーンに通して粒状ポリマーを篩分した。分離したポリマーについて、アセトンにより2回洗浄し、水洗を3回行った後、0.3%酢酸水洗を行い、さらに水洗を4回行って洗浄ポリマーを得た。洗浄ポリマーは、105℃で13時間乾燥した。このようにして得られた粒状ポリマーの収率は、69%であった。このポリマーB8の重合処方及び物性データを表2に示す。

【0161】

[合成例10]

分岐型PAS樹脂B9の合成

pDCB/有効Sを1.036(モル/モル)、後段重合時間を1.0時間とした以外は、合成例9と同様の方法で行った。このようにして得られた粒状ポリマーの収率は、71%であった。このポリマーB9の重合処方及び物性データを表2に示す。

【0162】

[合成例11]

分岐型PAS樹脂B10の合成

pDCB/有効Sを1.055(モル/モル)から1.060(モル/モル)に変え、かつトリクロロベンゼン(TCB)の添加を、前段重合開始から1.0時間後とした以外

10

20

30

40

50

は、合成例 2 と同様に行った。T C B 添加時の p D C B の転化率は、65 % であった。得られたポリマー B 1 0 の重合処方及び物性データを表 2 に示す。

【 0 1 6 3 】

[合成例 1 2]

分岐型 P A S 樹脂 B 1 1 の合成

p D C B / 有効 S を 1 . 0 5 5 (モル / モル) から 1 . 0 6 0 (モル / モル) に変え、かつ前段重合から後段重合への昇温速度を 7 0 / 時間としたこと以外は、合成例 2 と同様に行った。その結果、生成ポリマーの粒子が肥大化し、一部は大きな塊状となった。得られたポリマー B 1 1 の重合処方及び物性データを表 2 に示す。ただし、このポリマーは、直鎖型 P A S 樹脂と均一な樹脂組成物 (ペレット) を形成することが困難であり、しかも樹脂組成物の成形性が劣悪なため、成形に関する評価は行わなかった。

10

【 0 1 6 4 】

[合成例 1 3]

熱架橋型 P A S 樹脂 B 1 2 の合成

p D C B / 有効 S を 1 . 0 6 0 (モル / モル) から 1 . 0 4 0 (モル / モル) に変更したこと以外は、合成例 1 (A 1 の合成例) と同様の方法で直鎖型 P P S 樹脂の合成を行った。このようにして得られた粒状ポリマーの収率は、92 % であった。温度 3 1 0 、剪断速度 1 2 1 6 s e c ⁻¹ で測定した該ポリマー B 1 2 の熔融粘度は、55 P a · s であった。乾燥後の直鎖型 P P S 樹脂を、オープン中に入れて、温度 2 5 0 で 8 時間の熱架橋処理を行った。このようにして、温度 3 3 0 、剪断速度 2 s e c ⁻¹ で測定した熔融粘度が 2 0 0 , 0 0 0 で、平均粒子径が 3 5 0 μ m の熱架橋型 P A S 樹脂 B 1 2 を得た。この熱架橋型 P A S 樹脂 B 1 2 の重合処方及び物性データを表 2 に示す。

20

【 0 1 6 5 】

【表 2】

表 2

	合成例 8	合成例 9	合成例 10	合成例 11	合成例 12	合成例 13
前段重合						
pDCB/有効 S	0.961	1.007	1.036	1.060	1.060	1.040
TCB/有効 S	0	0.015	0.015	0	0	0
NaOH/有効 S	1.054	1.054	1.054	1.054	1.054	1.054
H ₂ O/有効 S	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
温度/時間	220/3.0	220/4.6	220/4.6	220/3.0	220/3.0	220/1.0 230/1.5
前段重合終了時の温度	210	210	210	210	210	230
TCB と水の添加						
TCB 添加時の転化率	90	0	0	65	90	-
TCB/有効 S	0.113	0.015	0.015	0.033	0.033	0
H ₂ O/有効 S	3.15	4.00	4.00	3.15	3.15	2.63
昇温速度	58	33	33	33	70	36
後段重合						
温度/時間	255/5.0	255/5.0	255/1.0	255/5.0	255/5.0	255/4.0
熔融粘度 (330°C, 2sec ⁻¹)	215,000	1,020,000	240,000	490,000	250,000	200,000
平均粒子径	240	190	810	110	2,570	350
粉碎後の平均粒子径	-	-	-	-	-	-
熔融粘性 (tan δ)						
ω = 1rad/sec	0.07	0.28	0.37	0.05	0.26	-
樹脂コード	B7	B8	B9	B10	B11	B12
	分岐型	分岐型	分岐型	分岐型	分岐型	熱架橋型

【 0 1 6 6 】

[合成例 1 4]

分岐型 P A S 樹脂 B 1 3 の合成

(1) 脱水工程

ヨードメトリー法による分析値 6 2 . 3 9 重量%の水硫化ナトリウム (N a S H) 水溶液 1 8 3 9 g、及び 7 4 . 1 6 重量%の水酸化ナトリウム (N a O H) 水溶液 1 0 9 1 g (N a O H 分として 2 0 . 2 3 モル) を N M P 6 0 1 7 g と共にチタン製 2 0 リットルオートクレープ (反応缶) に仕込んだ。

【 0 1 6 7 】

10

20

30

40

50

水硫化ナトリウム (NaSH) 水溶液 1839 g 中の硫黄分 (S) は、20.47 モルである。この水溶液の中和滴定法による NaSH 分析値が 61.09 重量% (20.04 モル) であり、硫化ナトリウム (Na_2S) が 0.43 モル含まれることになる。そこで、水硫化ナトリウムと硫化ナトリウムとからなる硫黄源を「 S 」と表記すると、脱水前の NaOH/NaSH は、1.009 (モル/モル) となり、 NaOH/S は、0.988 (モル/モル) となる。

【0168】

反応缶内を窒素ガスで置換後、2時間かけて、攪拌しながら徐々に200℃まで昇温して、水892 g及びNMP 907 gを留出させた。この際、0.35 モルの硫化水素 (H_2S) が揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効 S 量は、20.12 モルとなった。 H_2S 揮散分は、投入 S 量に対して、1.69 モル%に相当した。

10

【0169】

(2) 仕込み工程

上記脱水工程の後、20.12 モルの有効 S を含む反応缶を170℃まで冷却し、 p -ジクロロベンゼン (pDCB) 3164 g [$\text{pDCB}/\text{有効S} = 1.070$ (モル/モル)]、NMP 3945 g、及び水123 g [缶内の合計水量/有効 $\text{S} = 1.50$ (モル/モル)]を加え、そして、缶内 $\text{NaOH}/\text{有効S} = 1.054$ (モル/モル) になるように、純度97%の NaOH 9 gを加えた。反応缶内には、 H_2S が揮散することにより生成した NaOH (0.69 モル) が含まれている。

20

【0170】

(3) 重合工程

反応缶に備え付けた攪拌機を250 rpmで攪拌しながら、220℃で3.0時間反応させ、その後、35分間で210℃に降温させた(前段重合工程)。前段重合終了時の pDCB の転化率は、91%であった。次に、攪拌機の攪拌数を400 rpmに上げ、攪拌を続けながら、トリクロロベンゼン (TCB) 120.8 g [$\text{TCB}/\text{有効S} = 0.033$ (モル/モル)]、及び水598 gを圧入し [缶内の合計水量/有効 $\text{S} = 3.15$ (モル/モル)]、昇温速度30℃/時間で255℃に昇温して、5.0時間反応させた(後段重合工程)。

【0171】

(4) 後処理工程

30

反応終了後、反応混合物を室温付近まで冷却してから、反応液を100メッシュのスクリーンに通して粒状ポリマーを篩分した。分離したポリマーについて、アセトンにより2回洗浄し、水洗を3回行った後、0.3%酢酸水洗を行い、さらに水洗を4回行って洗浄ポリマーを得た。粒状ポリマーは、105℃で13時間乾燥した。このようにして得られた粒状ポリマーの収率は、84%であった。ポリマーB13の物性及び特性のデータを表3に示した。

【0172】

[合成例15]

分岐型PAS樹脂B14の合成

合成例6において、後段重合開始時の缶内の合計水量/有効 S を3.15 (モル/モル) から3.60 (モル/モル) に変更したこと以外は、合成例6と同様の方法で行った。このようにして得られた粒状ポリマーの収率は、84%であった。このポリマーB14の重合処方及び物性データを表3に示す。

40

【0173】

[合成例16]

分岐型PAS樹脂B15の合成

(1) 脱水工程

ヨードメトリー法による分析値62.39重量%の水硫化ナトリウム (NaSH) 水溶液1841 g、及び74.16重量%の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液1094 g (NaOH 分として20.29 モル) をNMP 6010 gと共にチタン製20リットルオ

50

ートクレープ（反応缶）に投入した。

【0174】

水硫化ナトリウム（ NaSH ）水溶液 1841 g 中の硫黄分（ S ）は、20.49 モルである。この水溶液の中和滴定法による NaSH 分析値が 61.09 重量%（20.06 モル）であり、硫化ナトリウム（ Na_2S ）が 0.43 モル含まれることになる。そこで、水硫化ナトリウムと硫化ナトリウムとからなる硫黄源を「 S 」と表記すると、脱水前の NaOH/NaSH は、1.011（モル/モル）となり、 NaOH/S は、0.990（モル/モル）となる。

【0175】

反応缶内を窒素ガスで置換後、2 時間かけて、攪拌しながら徐々に 200 まで昇温して、水 917 g 及び NMP 862 g を留出させた。この際、0.35 モルの硫化水素（ H_2S ）が揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効 S 量は、20.13 モルとなった。 H_2S 揮散分は、投入 S 量に対して、1.73 モル%に相当した。

【0176】

（2）仕込み工程

脱水工程の後、20.13 モルの有効 S を含む反応缶を 170 まで冷却し、 p -ジクロロベンゼン（ pDCB ）3171 g〔 $\text{pDCB}/\text{有効S} = 1.072$ （モル/モル）〕、 NMP 3911 g、及び水 147 g〔缶内の合計水量/有効 $\text{S} = 1.50$ （モル/モル）〕を加え、そして、缶内 $\text{NaOH}/\text{有効S} = 1.054$ （モル/モル）になるように、純度 97% の NaOH 6 g を加えた。反応缶内には、 H_2S が揮散することにより生成した NaOH （0.71 モル）が含まれている。

【0177】

（3）重合工程

反応缶に備え付けた攪拌機を 250 rpm で攪拌しながら、220 で 3.0 時間反応させ、その後、35 分間で 210 に降温させた（前段重合工程）。前段重合終了時の pDCB の転化率は、91% であった。次に、攪拌機の攪拌数を 400 rpm に上げ、攪拌を続けながら、トリクロロベンゼン（ TCB ）123.3 g〔 $\text{TCB}/\text{有効S} = 0.034$ （モル/モル）〕、及び水 599 g を圧入し〔缶内の合計水量/有効 $\text{S} = 3.15$ （モル/モル）〕、昇温速度 30 / 時間で 255 に昇温して、2.0 時間反応させた（後段重合工程）。

【0178】

（4）後処理工程

反応終了後、反応混合物を室温付近まで冷却してから、反応液を 100 メッシュのスクリーンに通して粒状ポリマーを篩分した。分離したポリマーについて、アセトンにより 2 回洗浄し、水洗を 3 回行った後、0.3% 酢酸水洗を行い、さらに水洗を 4 回行って洗浄ポリマーを得た。洗浄ポリマーは、105 で 13 時間乾燥した。このようにして得られた粒状ポリマーの収率は、83% であった。ポリマー B15 の物性及び特性のデータを表 3 に示した。

【0179】

[合成例 17]

分岐型 PAS 樹脂 B16 の合成

（1）脱水工程

ヨードメトリー法による分析値 62.39 重量% の水硫化ナトリウム（ NaSH ）水溶液 1848 g、及び 74.16 重量% の水酸化ナトリウム（ NaOH ）水溶液 1094 g（ NaOH 分として 20.28 モル）を NMP 6006 g と共にチタン製 20 リットルオートクレープ（反応缶）に仕込んだ。

【0180】

水硫化ナトリウム（ NaSH ）水溶液 1848 g 中の硫黄分（ S ）は、20.56 モルである。この水溶液の中和滴定法による NaSH 分析値が 61.09 重量%（20.13 モル）であり、硫化ナトリウム（ Na_2S ）が 0.43 モル含まれることになる。そこで

、水硫化ナトリウムと硫化ナトリウムとからなる硫黄源を「S」と表記すると、脱水前のNaOH/NaSHは、1.007(モル/モル)となり、NaOH/Sは、0.986(モル/モル)となる。

【0181】

反応缶内を窒素ガスで置換後、2時間かけて、攪拌しながら徐々に200℃まで昇温して、水904g及びNMP890gを留出させた。この際、0.35モルの硫化水素(H_2S)が揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効S量は、20.21モルとなった。 H_2S 揮散分は、投入S量に対して、1.70モル%に相当した。

【0182】

(2)仕込み工程

脱水工程の後、20.21モルの有効Sを含む反応缶を170℃まで冷却し、p-ジクロロベンゼン(pDCB)3095g〔pDCB/有効S=1.042(モル/モル)〕、NMP3980g、及び水132g〔缶内の合計水量/有効S=1.50(モル/モル)〕を加え、そして、缶内NaOH/有効S=1.054(モル/モル)になるように、純度97%のNaOH9.9gを加えた。反応缶内には、 H_2S が揮散することにより生成したNaOH(0.70モル)が含まれている。

【0183】

(3)重合工程

反応缶に備え付けた攪拌機を250rpmで攪拌しながら、220℃で3.0時間反応させ、その後、35分間で210℃に降温させた(前段重合工程)。前段重合終了時のpDCBの転化率は、90%であった。次に、攪拌機の攪拌数を400rpmに上げ、攪拌を続けながら、トリクロロベンゼン(TCB)208.3g〔TCB/有効S=0.056(モル/モル)〕、及び水601gを圧入し〔缶内の合計水量/有効S=3.15(モル/モル)〕、昇温速度48℃/時間で255℃に昇温して、2.0時間反応させた(後段重合工程)。

【0184】

(4)後処理工程

反応終了後、反応混合物を室温付近まで冷却してから、反応液を100メッシュのスクリーンに通して粒状ポリマーを篩分した。分離したポリマーについて、アセトンにより2回洗浄し、水洗を3回行った後、0.3%酢酸水洗を行い、さらに水洗を4回行って洗浄ポリマーを得た。洗浄ポリマーは、105℃で13時間乾燥した。このようにして得られた粒状ポリマーの収率は、81%であった。ポリマーB16の物性及び特性のデータを表3に示した。

【0185】

[合成例18]

分岐型PAS樹脂B17の合成

(1)脱水工程

ヨードメトリー法による分析値62.39重量%の水硫化ナトリウム(NaSH)水溶液1845g、及び74.16重量%の水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液1094g(NaOH分として20.28モル)をNMP6002gと共にチタン製20リットルオートクレーブ(反応缶)に仕込んだ。

【0186】

水硫化ナトリウム(NaSH)水溶液1845g中の硫黄分(S)は、20.53モルである。この水溶液の中和滴定法によるNaSH分析値が61.09重量%(20.10モル)であり、硫化ナトリウム(Na_2S)が0.43モル含まれることになる。そこで、水硫化ナトリウムと硫化ナトリウムとからなる硫黄源を「S」と表記すると、脱水前のNaOH/NaSHは、1.009(モル/モル)となり、NaOH/Sは、0.988(モル/モル)となる。

【0187】

反応缶内を窒素ガスで置換後、2時間かけて、攪拌しながら徐々に200℃まで昇温し

10

20

30

40

50

て、水 9 2 7 g 及び NMP 8 6 4 g を留出させた。この際、0 . 3 5 モルの硫化水素 (H_2S) が揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効 S 量は、2 0 . 1 8 モルとなった。 H_2S 揮散分は、投入 S 量に対して、1 . 7 2 モル % に相当した。

【 0 1 8 8 】

(2) 仕込み工程

脱水工程の後、2 0 . 1 8 モルの有効 S を含む反応缶を 1 7 0 まで冷却し、p - ジクロロベンゼン (p D C B) 3 1 6 4 g [p D C B / 有効 S = 1 . 0 6 7 (モル / モル)]、NMP 3 9 4 2 g、及び水 1 5 6 g [缶内の合計水量 / 有効 S = 1 . 5 0 (モル / モル)] を加え、そして、缶内 NaOH / 有効 S = 1 . 0 5 4 (モル / モル) になるように、純度 9 7 % の NaOH 8 . 5 g を加えた。反応缶内には、 H_2S が揮散することにより生成した NaOH (0 . 7 1 モル) が含まれている。

10

【 0 1 8 9 】

(3) 重合工程

反応缶に備え付けた攪拌機を 2 5 0 r p m で攪拌しながら、2 2 0 で 3 . 0 時間反応させ、その後、3 5 分間で 2 1 0 に降温させた (前段重合工程) 。前段重合終了時の p D C B の転化率は、9 1 % であった。次に、攪拌機の攪拌数を 4 0 0 r p m に上げ、攪拌を続けながら、トリクロロベンゼン (T C B) 1 2 3 . 1 g [T C B / 有効 S = 0 . 0 3 4 (モル / モル)]、及び水 6 0 0 g を圧入し [缶内の合計水量 / 有効 S = 3 . 1 5 (モル / モル)]、昇温速度 2 9 / 時間で 2 5 5 に昇温して、5 . 0 時間反応させた (後段重合工程) 。

20

【 0 1 9 0 】

(4) 後処理工程

反応終了後、反応混合物を室温付近まで冷却してから、反応液を 1 0 0 メッシュのスクリーンに通して粒状ポリマーを篩分した。分離したポリマーについて、アセトンにより 2 回洗浄し、水洗を 3 回行った後、0 . 3 % 酢酸水洗を行い、さらに水洗を 4 回行って洗浄ポリマーを得た。洗浄ポリマーは、1 0 5 で 1 3 時間乾燥した。このようにして得られた粒状ポリマーの収率は、8 3 % であった。ポリマー B 1 7 の物性及び特性のデータを表 3 に示した。

【 0 1 9 1 】

【表 3】

表 3

	合成例 14	合成例 15	合成例 16	合成例 17	合成例 18
前段重合					
pDCB/有効 S	mol/mol 1.070	mol/mol 1.050	mol/mol 1.072	mol/mol 1.042	mol/mol 1.067
TCB/有効 S	mol/mol 0	mol/mol 0	mol/mol 0	mol/mol 0	mol/mol 0
NaOH/有効 S	mol/mol 1.054	mol/mol 1.054	mol/mol 1.054	mol/mol 1.054	mol/mol 1.054
H ₂ O/有効 S	mol/mol 1.50	mol/mol 1.50	mol/mol 1.50	mol/mol 1.50	mol/mol 1.50
温度/時間	°C/h 220/3.0	°C/h 220/3.0	°C/h 220/3.0	°C/h 220/3.0	°C/h 220/3.0
前段重合終了時の温度	°C 210	°C 210	°C 210	°C 210	°C 210
TCB と水の添加					
TCB 添加時の転化率	% 91	% 90	% 91	% 90	% 91
TCB/有効 S	mol/mol 0.033	mol/mol 0.033	mol/mol 0.034	mol/mol 0.056	mol/mol 0.034
H ₂ O/有効 S	mol/mol 3.15	mol/mol 3.60	mol/mol 3.15	mol/mol 3.15	mol/mol 3.15
昇温速度	°C/h 30	°C/h 30	°C/h 30	°C/h 48	°C/h 29
後段重合					
温度/時間	°C/h 255/5.0	°C/h 255/5.0	°C/h 255/2.0	°C/h 255/2.0	°C/h 255/5.0
熔融粘度 (330°C, 2sec ⁻¹)	Pa・s 182,000	Pa・s 245,000	Pa・s 122,000	Pa・s 142,000	Pa・s 200,000
平均粒子径	μm 1,330	μm 580	μm 1,250	μm 1,370	μm 710
粉碎後の平均粒子径	μm -	μm -	μm -	μm -	μm -
熔融粘弾性 (tan δ)					
ω = 1rad/sec					
樹脂コード					
	B13 分岐型	B14 分岐型	B15 分岐型	B16 分岐型	B17 分岐型

【0192】

【実施例 1】

合成例 1 で合成した直鎖型 P A S 樹脂 (A 1) 1 0 0 重量部に対して、合成例 2 で合成した分岐型 P A S 樹脂 (B 1) 1 5 重量部、及び無機充填材 (C 1) 8 0 重量部を混合した。無機充填材 (C 1) として、ガラス繊維 (直径 1 3 μ m φ のチョップドストランド ; 旭ファイバーガラス製、商品名「 C S 0 3 J A F T 6 3 6 」) を用いた。具体的に、前記 3 成分を 2 分間混合し、次いで、混合物をシリンダー温度 3 2 0 の二軸押出機に投入し、樹脂組成物のペレットを作製した。このようにして得られたペレットを用いて、上述の試験方法にて、バリ長さ、成形品表面性、及び金型腐食性について評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0193】

【実施例 2 ~ 1 1】

各成分の種類及び配合割合を表 4 に示すように変えたこと以外は、実施例 1 と同様にし

10

20

30

40

50

てペレットを作製した。このようにして得られた各ペレットを用いて、上述の試験方法にて、バリ長さ、成形品表面性、及び金型腐食性について評価を行った。なお、実施例 4、7、8 は参考例である。結果を表 4 に示す。

【 0 1 9 4 】

【表 4】

表 4

	直鎖型 PAS (A)		分岐型 PAS (B)				充填材 (C)*2		バリ長さ (μ m)	成形品 表面性	金型 腐食性
	コード	部	コード	熔融粘度 330°C, 2sec ⁻¹ (Pa・s)	平均粒子径 (μ m)	熔融粘性 $\tan \delta$ $\omega=1\text{rad/sec}$	部	種類			
1	A1	100	B1	234, 000	90	0.18	15	C1	80	1	A
2	A1	100	B2	170, 000	400	0.13	15	C1	80	1	A
3	A1	100	B3	250, 000	110	0.15	15	C1	80	1	A
4	A1	100	B4	205, 000	1, 040	0.23	15	C1	80	2	A
5	A1	100	B1	234, 000	90	0.18	10	C1	80	1	A
6	A1	100	B1	234, 000	90	0.18	30	C1	80	1	A
7	A1	100	B13	182, 000	1, 330	0.23	15	C1	80	2	A
8	A1	100	B14	245, 000	580	0.13	15	C1	80	2	A
9	A1	100	B15	122, 000	1, 250	0.27	15	C1	80	1	A
10	A1	100	B16	142, 000	1, 370	0.11	15	C1	80	1	A
11	A1	100	B17	200, 000	710	0.23	15	C1	80	1	A

実施例

【 0 1 9 5 】

[比較例 1 ~ 1 0]

10

20

30

40

50

各成分の種類及び配合割合を表5に示すように変えたこと以外は、実施例1と同様にしてペレットを作製した。このようにして得られた各ペレットを用いて、上述の試験方法にて、バリ長さ、成形品表面性、及び金型腐食性について評価を行った。結果を表5に示す。ただし、比較例4及び9は、ペレット化ができなかったため、評価しなかった。

【0196】

【表 5】

表 5

	直鎖型 PAS (A)		分岐型 PAS (B)				充填材 (C) *2		バリ長さ (μ m)	成形品 表面性	金型 腐食性
	コード	部	コード	溶融粘度 330°C, 2sec ⁻¹ (Pa・s)	平均粒子径 (μ m)	溶融粘性 tan δ $\omega=1$ rad/sec	部	種類	部		
1	A1	100	B5	288, 000	200	0.16	15	C1	80	4	A
2	A1	100	B6	105, 000	450	0.28	15	C1	80	1	A
3	A1	100	B1	234, 000	90	0.18	0.1	C1	80	1	A
4	A1	100	B1	234, 000	90	0.18	200	C1	80	(成形不可)	
5	A1	100	B7	215, 000	240	0.07	15	C1	80	1	A
6	A1	100	B8	1, 020, 000	190	0.28	15	C1	80	4	A
7	A1	100	B9	240, 000	810	0.37	15	C1	80	3	A
8	A1	100	B10	490, 000	110	0.05	15	C1	80	4	A
9	A1	100	B11	250, 000	2, 570	0.26	15	C1	80	(成形不可)	
10	A1	100	B12*1	200, 000	350	—	15	C1	80	1	C

比較例

【0197】

(脚注)

10

20

30

40

50

(*1) 熱架橋型 P A S 樹脂： 温度 3 1 0 、 剪断速度 1 2 1 6 s e c ⁻¹ で測定した溶融粘度が 5 5 P a ・ s の直鎖型 P P S 樹脂を温度 2 5 0 で 8 時間加熱処理して得た熱架橋型 P P S 樹脂である。

(*2) ガラス繊維： 直径 1 3 μ m φ のチョップドストランド、旭ファイバーガラス製、商品名「C S 0 3 J A F T 6 3 6」。

【 0 1 9 8 】

考 察：

表 4 に示す結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物（実施例 1 ～ 1 1：なお、実施例 4、7、8 は参考例である）は、バリ抑制効果に優れており、成形品の表面性が良好で、金型に対する腐食性がない。

【 0 1 9 9 】

表 5 に示すように、分岐型 P A S 樹脂の溶融粘度が高すぎると（比較例 1）、成形品の表面性が低下する。分岐型 P A S 樹脂の溶融粘度が低すぎると（比較例 2）、バリ抑制効果が低下する。分岐型 P A S 樹脂の配合割合が小さすぎると（比較例 3）、バリ抑制効果が著しく低下する。分岐型 P A S 樹脂の配合割合が大きすぎると（比較例 4）、成形性が損なわれる。分岐型 P A S 樹脂の溶融粘弾性 t a n δ が小さすぎると（比較例 5）、バリ抑制効果が低下する。

【 0 2 0 0 】

重合初期からトリクロロベンゼンを反応させて得られた、溶融粘度が高すぎる分岐型 P A S 樹脂 B 8 を用いると（比較例 6）、バリ特性が低下し、表面性も悪化する。重合初期からトリクロロベンゼンを反応させて得られた、溶融粘弾性 t a n δ が高すぎる分岐型 P A S 樹脂 B 9 を用いると（比較例 7）、バリ抑制効果が低下し、成形品の表面性も低下する。前段重合工程での重合転化率が低い段階でトリクロロベンゼンを添加して得られた、溶融粘弾性 t a n δ が低すぎる分岐型 P A S 樹脂 B 1 0 を用いると（比較例 8）、バリ抑制効果が低下し、成形品の表面性も悪化する。

【 0 2 0 1 】

前段重合から後段重合への昇温速度を 7 0 / 時間と早くして得られた分岐型 P A S 樹脂を用いると（比較例 9）、直鎖型 P A S 樹脂と均一な樹脂組成物（ペレット）を形成することが困難であり、しかも樹脂組成物の成形性が劣悪となる。直鎖型 P A S 樹脂を加熱処理して得られた熱架橋型 P A S 樹脂を用いると（比較例 1 0）、金型に対する腐食が観察される。

【 0 2 0 2 】

図 1 に、実施例 1 ～ 1 1（なお、実施例 4、7、8 は参考例である）及び比較例 1、2、5 及び 7 において使用した各分岐型 P A S 樹脂の溶融粘度及び平均粒子径をプロットし、得られた成形品の表面性の評価結果が 1 である好ましい場合を、点 A、B、C、D 及び E からなる 5 つの点を、各直線によって結んだときに形成される五角形の領域で示した。ただし、溶融粘度または平均粒子径が大きすぎる分岐型 P A S 樹脂（比較例 6、8、9）のプロットは省略した。同様に、分岐型 P A S 樹脂の配合割合が本発明で規定する範囲外の場合（比較例 3 及び 4）と、熱架橋型 P A S 樹脂を用いた場合（比較例 1 0）のプロットも省略した。

【 0 2 0 3 】

図 2 に、実施例 1 ～ 1 1（なお、実施例 4、7、8 は参考例である）及び比較例 1、2、5 及び 7 において使用した各分岐型 P A S 樹脂の溶融粘度及び平均粒子径をプロットし、得られた成形品の表面性の評価結果が 1 であるより好ましい場合を、点 a、b、c、d 及び e からなる 5 つの点を、各直線によって結んだときに形成される五角形の領域で示した。

【産業上の利用可能性】

【 0 2 0 4 】

本発明の P A S 樹脂組成物は、特定の物性を持つ分岐型 P A S 樹脂を含有することにより、バリ発生が顕著に抑制され、表面性が良好な成形品を与えることができ、しかも金型

10

20

30

40

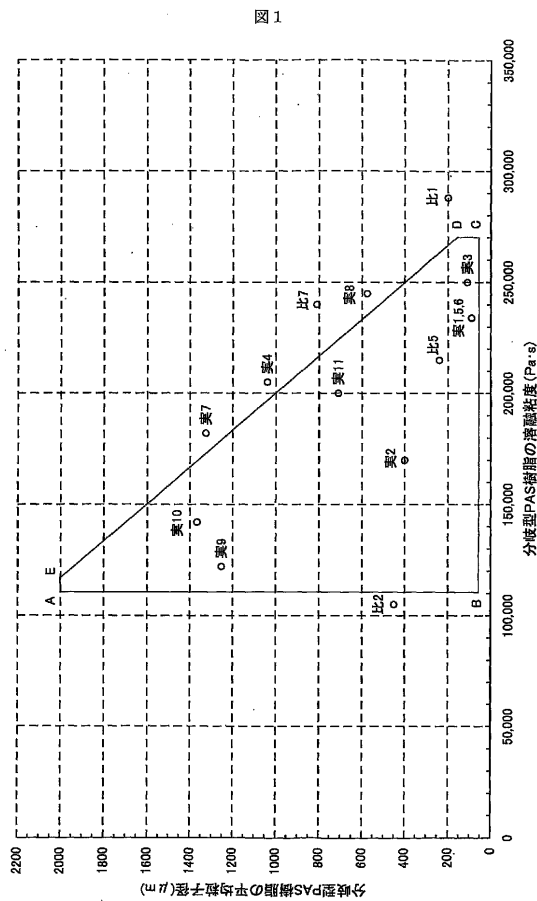
50

に対する腐食性が少ない。

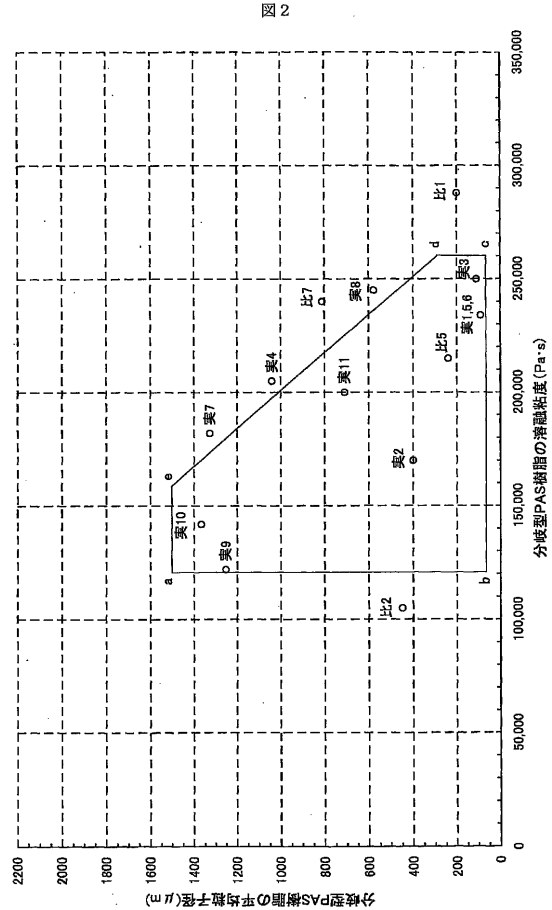
【0205】

本発明のPAS樹脂組成物は、射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形、ブロー成形等により各種成形品に成形することができる。本発明のPAS樹脂を用いて得られた成形品は、電気・電子機器部品材料、自動車機器部品材料、化学機器部品材料、水廻り関連部品材料など広範な技術分野に用いることができる。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 浩幸
福島県いわき市錦町落合16 株式会社クレハ総合研究所内

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 特開2003-105087(JP,A)
特開2003-096190(JP,A)
特開2002-212292(JP,A)
特開平11-158280(JP,A)
特開平09-087518(JP,A)
特開平11-335559(JP,A)
特開平11-228829(JP,A)
特開平05-032896(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L81/02
C08G75/04
C08K3/00-13/08