

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月13日(13.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/164010 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 75/0204 (2016.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/008128

(22) 国際出願日: 2018年3月2日(02.03.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-041951 2017年3月6日(06.03.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社クレハ (KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 木村 崇之 (KIMURA Takayuki); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). ノ瀬義宏 (ICHINOSE Yoshihiro); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). ▲但▼野 精孝 (TADANO Kiyotaka); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町

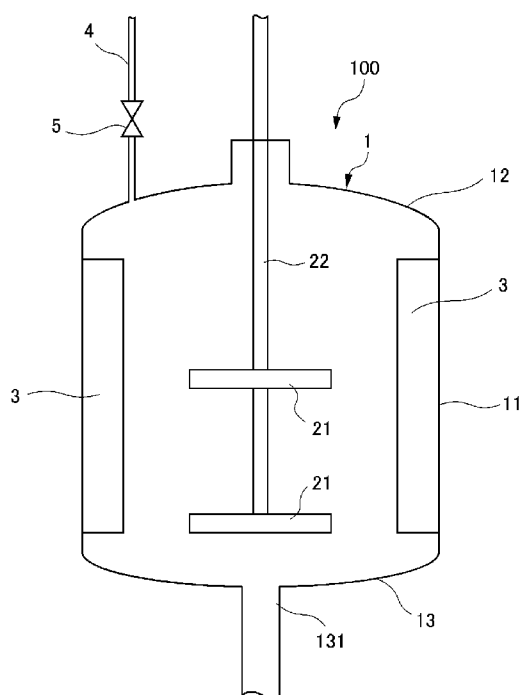
三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 小林 正則 (KOBAYASHI Masanori); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 正林 真之, 外 (SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サビアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

(54) Title: DEVICE FOR PRODUCING POLYARYLENE SULFIDE

(54) 発明の名称: ポリアリーレンスルフィドの製造装置



(57) Abstract: Provided is a device for producing polyarylene sulfide (hereinafter, PAS), wherein the corrosion resistance of a valve provided in a supply path for supplying a reaction tank with a sulfur source which is a raw material can be improved to reduce the replacement frequency of the valve. The device for producing PAS according to the present invention is provided with: a reaction tank for producing PAS by polymerizing a sulfur source and a dihalo aromatic compound in an organic polar solvent; a supply path communicating with the reaction tank, and supplying the sulfur source to the reaction tank; and one or more valves provided in the supply path, and opening and closing the supply path. At least one of the valves is made of a zirconium-containing material. Preferably, only the valve closest to the reaction tank among the one or more valves is made of the zirconium-containing material. In addition, preferably, the content of zirconium in the zirconium-containing material is 95-100 mass%.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 原料である硫黄源を反応槽に供給する供給路に設けられるバルブの耐食性を向上させることで、上記バルブを交換する頻度を低減させることができるポリアリーレンスルフィド(以下、P A S)の製造装置を提供する。本発明に係るP A Sの製造装置は、有機極性溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合させてポリアリーレンスルフィドを生成させる反応槽と、前記反応槽と連通し、前記反応槽に前記硫黄源を供給する供給路と、前記供給路に設けられ、前記供給路の開閉を行う少なくとも1個のバルブと、を備え、前記バルブのうち、少なくとも1個は、ジルコニウム含有材料から形成されている。好ましくは、前記少なくとも1個のバルブのうち、前記反応槽に最も近いバルブのみが、前記ジルコニウム含有材料から形成されている。また、好ましくは、前記ジルコニウム含有材料におけるジルコニウムの含有量は、95～100質量%である。

明 細 書

発明の名称： ポリアリーレンスルフィドの製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアリーレンスルフィドの製造装置に関する。

背景技術

[0002] ポリフェニレンスルフィド（以下、「PPS」とも称する。）に代表されるポリアリーレンスルフィド（以下、「PAS」とも称する。）は、耐熱性、耐薬品性、難燃性、機械的強度、電気特性、寸法安定性等に優れたエンジニアリングプラスチックである。PASは、押出成形、射出成形、圧縮成形等の一般的溶融加工法により、各種成形品、フィルム、シート、繊維等に成形可能であるため、電気機器、電子機器、自動車機器、包装材料等の広範な技術分野において汎用されている。

[0003] PASの製造方法としては、例えば、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させてPASを製造する方法が挙げられる（例えば、特許文献1及び2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-47218号公報

特許文献2：国際公開第2006/046748号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] PASの製造には、金属に対する腐食性や摩耗性の高い原料が用いられることがあるため、PASの製造装置における反応槽を構成する金属部材には、高い耐食性が求められる。一方、原料である硫黄源を反応槽に供給する供給路に設けられるバルブは、反応液が直接通過しないものであるため、従来、硫黄による腐食に対する耐性は特に考慮されず、ニッケル含有部材等が使用されている。

[0006] しかし、発明者らの検討によれば、反応液が直接通過しないバルブであっても、反応槽で発生した硫化水素等の硫黄含有雰囲気により腐食される場合があり、特に、反応槽に最も近いバルブは、上記硫黄含有雰囲気により腐食しやすいため、定期的に交換する必要がある。

[0007] 本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであって、原料である硫黄源を反応槽に供給する供給路に設けられるバルブの耐食性を向上させることで、上記バルブを交換する頻度を低減させることができるPASの製造装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、ジルコニウム含有材料から形成されたバルブを用いることにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明に係るPASの製造装置は、
有機極性溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合させてPASを生成させる反応槽と、
前記反応槽と連通し、前記反応槽に前記硫黄源を供給する供給路と、
前記供給路に設けられ、前記供給路の開閉を行う少なくとも1個のバルブと、
を備え、
前記バルブのうち、少なくとも1個は、ジルコニウム含有材料から形成されている。

[0010] 本発明に係るPASの製造装置において、前記少なくとも1個のバルブのうち、前記反応槽に最も近いバルブが、前記ジルコニウム含有材料から形成されていることが好ましい。

[0011] 本発明に係るPASの製造装置において、前記ジルコニウム含有材料におけるジルコニウムの含有量は、95～100質量%であることが好ましい。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、原料である硫黄源を反応槽に供給する供給路に設けられるバルブの耐食性を向上させることで、上記バルブを交換する頻度を低減さ

せることができる P A S の製造装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明に係る P A S の製造装置の一実施形態を示す模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明に係る製造装置は、反応槽内に強アルカリ等の腐食性を有する材料を投入して重合反応を実施する P A S の製造装置に適用することができる。

以下に、P A S を製造する方法とともに、本発明に係る P A S の製造装置の一実施形態について、説明する。

[0015] I. P A S の製造方法

P A S を製造する方法としては、本発明の趣旨を損なわない限り、特に限定されず、一般には、仕込み工程、重合工程（前段重合工程及び後段重合工程からなる２段階重合工程としてもよい。）を含む P A S の製造方法であり、好ましくは更に脱水工程を備える方法である。

[0016] 1. 脱水工程

脱水工程は、仕込み工程の前に、有機極性溶媒及び硫黄源を含む混合物を含有する、重合反応時の反応系内から水を含む留出物を反応系外に排出する工程である。

[0017] 硫黄源とジハロ芳香族化合物との重合反応は、重合反応系に存在する水分量によって促進又は阻害される等の影響を受ける。したがって、上記水分量が重合反応を阻害しない水分量である限りにおいて脱水工程は必須ではないが、重合の前に脱水処理を行うことにより、重合反応系内の水分量を減らすことが好ましい。

[0018] 脱水工程では、不活性ガス雰囲気下での加熱により脱水を行うことが好ましい。脱水工程は、反応槽内で行われ、水を含む留出物は、反応槽外へ排出される。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、水性混合物の水媒体、各原料間の反応により副生する水等である。

[0019] 脱水工程における加熱温度は、300℃以下であれば特に限定されず、好ましくは100～250℃である。加熱時間は、15分～24時間であることが好ましく、30分～10時間であることがより好ましい。

[0020] 脱水工程では、水分量が所定の範囲内になるまで脱水する。即ち、脱水工程では、水分量が、後述の有効硫黄源1モルに対して、好ましくは0～2モル、より好ましくは0.5～1.8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、重合工程に先立つ仕込み工程において水を添加して所望の水分量に調節すればよい。

[0021] 2. 仕込み工程

仕込み工程は、有機極性溶媒、硫黄源、ジハロ芳香族化合物、及び水を含む混合物を仕込む工程である。仕込み工程において仕込まれる混合物を、「仕込み混合物」とも称する。

[0022] 脱水工程を行う場合、仕込み混合物における硫黄源の量（以下、「仕込み硫黄源」（有効硫黄源）の量とも称する）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。

[0023] 脱水工程を行う場合、仕込み工程では脱水工程後に系内に残存する混合物に、必要に応じてアルカリ金属水酸化物及び水を添加することが出来る。特に、脱水時に生成した硫化水素の量と脱水時に生成したアルカリ金属水酸化物の量とを考慮したうえで、アルカリ金属水酸化物を添加する。

[0024] 仕込み混合物において、有機極性溶媒及びジハロ芳香族化合物の各々の使用量は、例えば、硫黄源の仕込み量1モルに対し、重合工程に関する下記の説明中で示す範囲に設定される。

[0025] 3. 重合工程

重合工程では、有機極性溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合させてPASを生成させる。本重合工程における重合反応は、前記硫黄源と前記ジハロ芳香族化合物とを含む混合物を加熱して行う。より高粘度のPASを得るために、重合反応を2段階以上に分けて行ってもよい。前記重合反応

は、例えば、前記硫黄源と前記ジハロ芳香族化合物との前段重合反応であることが好ましい。前段重合反応は、前記硫黄源と前記ジハロ芳香族化合物とを含む混合物を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50%以上のプレポリマーを生成させる重合反応である。

[0026] 前記重合反応では、重合反応の効率等の観点から、温度170～300℃の加熱下で重合反応を行うことが好ましい。前記重合反応での重合温度は、180～280℃の範囲であることが、副反応及び分解反応を抑制する上でより好ましい。特に、前段重合反応では、重合反応の効率等の観点から、温度170～270℃の加熱下で重合反応を開始させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が50%以上のプレポリマーを生成させることが好ましい。前段重合反応での重合温度は、180～265℃の範囲から選択することが、副反応及び分解反応を抑制する上で好ましい。

[0027] 本重合工程において、前段重合反応におけるジハロ芳香族化合物の転化率は、好ましくは50～98%、より好ましくは60～97%、更に好ましくは65～96%、特に好ましくは70～95%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。

[0028] 本重合工程における重合反応は、バッチ式で行ってもよいし、連続的に行ってよい。例えば、少なくとも、有機極性溶媒、硫黄源、及びジハロ芳香族化合物の供給と、有機極性溶媒中での硫黄源とジハロ芳香族化合物との重合によるPASの生成と、PASを含む反応混合物の回収と、を同時並行で行うことにより、重合反応を連続的に行うことができる。

[0029] なお、有機極性溶媒、硫黄源、及びジハロ芳香族化合物としては、PASの製造において通常用いられるものを用いることができる。有機極性溶媒、硫黄源、及びジハロ芳香族化合物の各々は、単独で用いてもよいし、PASの製造が可能である組み合わせであれば、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0030] 有機極性溶媒としては、例えば、有機アミド溶媒；有機硫黄化合物からなる非プロトン性有機極性溶媒；環式有機リン化合物からなる非プロトン性有機極性溶媒が挙げられる。有機アミド溶媒としては、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－メチルー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－メチルー2－ピロリドン（以下、「NMP」とも称する。）、N－シクロヘキシルー2－ピロリドン等のN－アルキルピロリドン化合物又はN－シクロアルキルピロリドン化合物；1，3－ジアルキルー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。有機硫黄化合物からなる非プロトン性有機極性溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン等が挙げられる。環式有機リン化合物からなる非プロトン性有機極性溶媒としては、1－メチルー1－オキソホスホラン等が挙げられる。中でも、入手性、取り扱い性等の点で、有機アミド溶媒が好ましく、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より好ましく、NMP、N－メチルーε－カプロラクタム、及び1，3－ジアルキルー2－イミダゾリジノンが更により好ましく、NMPが特に好ましい。有機極性溶媒の使用量は、重合反応の効率等の観点から、上記硫黄源1モルに対し、1～30モルが好ましく、3～15モルがより好ましい。

[0031] 硫黄源としては、アルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物、硫化水素を挙げることができ、アルカリ金属硫化物及びアルカリ金属水硫化物であることが好ましい。硫黄源は、例えば、水性スラリーや水溶液の状態で行うことができ、計量性、搬送性等のハンドリング性の観点から、水溶液の状態であることが好ましい。アルカリ金属硫化物としては、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、硫化セシウムが挙げられる。アルカリ金属水硫化物としては、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、水硫化セシウムが挙げられる。

[0032] ジハロ芳香族化合物としては、*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等が挙げられ、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、ジハロ芳香族化合物における2個のハロゲン原子は、同じでも異なってもよい。中でも、入手性、反応性等の点で、*p*-ジハロベンゼン、*m*-ジハロベンゼン、及びこれら両者の混合物が好ましく、*p*-ジハロベンゼンがより好ましく、*p*-ジクロロベンゼン（以下、「*p*DCB」とも称する。）が特に好ましい。ジハロ芳香族化合物の使用量は、硫黄源の仕込み量1モルに対し、好ましくは0.90～1.50モルであり、より好ましくは0.92～1.10モルであり、更により好ましくは0.95～1.05モルである。上記使用量が上記範囲内であると、分解反応が生じにくく、安定的な重合反応の実施が容易であり、高分子量ポリマーを生成させやすい。

[0033] 4. 後処理工程（分離工程、洗浄工程、回収工程等）：

PASの製造方法としては、重合反応後の後処理工程を、常法によって行うことができる。例えば、重合反応の終了後、生成したPASポリマーを含有するスラリーを高温状態のまま、又は冷却した後、所望により水等で希釈してから、篩分等によりPASポリマーをろ別する分離工程、次いで、分離したPASポリマーについて、重合溶媒と同じ極性有機溶媒やケトン類（例えば、アセトン）、アルコール類（例えば、メタノール）等の有機溶媒や高温水による洗浄と濾過を繰り返す洗浄工程、その後乾燥することにより、PASを回収する回収工程等を行うことができる。生成したPAS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。この方法によれば、粒状ポリマーを生成させることもできるため、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反応液から分離することが、副生物やオリゴマー等

から容易に分離することができるので好ましい。

[0034] 11. P A S の製造装置

本発明に係る P A S の製造装置は、有機極性溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合させてポリアリーレンスルフィドを生成させる反応槽と、前記反応槽と連通し、前記反応槽に前記硫黄源を供給する供給路と、前記供給路に設けられ、前記供給路の開閉を行う少なくとも 1 個のバルブと、を備え、前記バルブのうち、少なくとも 1 個は、ジルコニウム含有材料から形成されている。以下、図面を参照しながら説明する。

[0035] 1. 反応槽

図 1 に示すに示す通り、本発明の一実施形態に係る P A S 製造装置 100 は、反応槽 1 を備える。P A S 製造装置 100 を適用して行う P A S の製造方法としては、反応槽 1 を使用し、反応槽 1 内において、少なくとも仕込み工程及び重合工程を行い（したがって、反応槽 1 は、「重合槽」又は「重合缶」ということがある。）、所望により脱水工程を行う。

[0036] P A S 製造装置 100 に備えられる反応槽 1 としては、従来 P A S の製造装置に備えられ使用されている反応槽におけると同様の形状、構造及び大きさ等を適用することができ、また、同様の材料から形成することができる。即ち、反応槽 1 は、通常、円筒状の胴部 11、蓋部 12 及び底部 13 を備える構造を有する。反応槽 1 には、通常、攪拌翼 21 及び攪拌軸 22 が挿通され、また、内周壁に 1 又は複数のバッフル（邪魔板）3 が備えられる。前記攪拌軸 22 は、反応槽 1 の上方に配される電動機（図示せず）に接続され、回転駆動される。

[0037] 〔蓋部〕

反応槽 1 の蓋部 12 は、円筒状の胴部 11 の上部に接続して取り付けられる、通常、碗状の部材であり、先に説明した攪拌軸 22 を挿通する孔部が設けられている。反応槽 1 は、蓋部 12 に、後に詳述するように、原料モノマーやその他の材料（アルカリ金属水酸化物等を包含する。また、以下、原料モノマーやその他の材料を総称して「種々の原料等」ということがある。）

を反応槽 1 の内部に投入するための供給路 4 (「供給ノズル」ということもある。) が、1 又は複数備えられていることを特徴に有する(図 1 では、硫黄源を反応槽 1 に供給する供給路として、1 本の供給路 4 が図示されている)。また、蓋部 1 2 には、反応槽 1 の内部の点検、清掃等を行うことができるようにするため、開閉可能な開口部等を設けてもよい。開閉可能な開口部は、通常、供給路 4 より大径である。所望によっては、蓋部 1 2 には、反応槽 1 内に配されるバッフル 3 を吊り下げ固定するバッフル固定部を所要数設けてもよい。

[0038] [底部]

反応槽 1 の底部 1 3 は、円筒状の胴部 1 1 の下部に接続して取り付けられる、通常、椀状の部材である。底部 1 3 には、通常、重合反応により生成する P A S ポリマーを排出する排出管 1 3 1 (「排出ノズル」ということもある。) が設けられ、更に所望により種々の原料等を反応槽 1 の内部に投入するための供給路が設けられることがある。

[0039] [円筒状の胴部]

反応槽 1 の円筒状の胴部 1 1 は、反応槽 1 の主要部をなし、その内部において仕込み工程、重合工程及び所望により脱水工程が行われる。円筒状の胴部 1 1 の内部には、通常、攪拌翼 2 1 及び攪拌軸 2 2 と、バッフル(邪魔板) 3 が配置されている。図 1 においては、バッフル 3 は、円筒状の胴部 1 1 の内壁に直接取り付けられるものとしている。ただし、バッフル 3 は、反応槽 1 の内壁、具体的には円筒状の胴部 1 1 の内壁に突設されるバッフルサポートによって支持されるようにしてもよいし、また先に言及したように、蓋部 1 2 から吊り下げ固定されるようにしてもよい。

[0040] [その他の部材]

通常、円筒状の胴部 1 1、蓋部 1 2 及び底部 1 3 を備える反応槽 1 には、所要のその他の部材が接続される。先に説明した攪拌軸 2 2 を回転させる電動機はその一例であり、更に、例えば、反応槽 1、特に円筒状の胴部 1 1 の温度を調整するための熱交換ジャケットが、反応槽 1 の外周面を取り囲むよ

うに備えられることがある。また、例えば、種々の原料等や生成するPASポリマーの移送や、熱媒及び／又は冷媒の循環等を目的として、種々の配管が備えられてもよい。

[0041] 反応槽1を形成する材料としては、PASの重合反応が、高温、高圧及び高アルカリ環境において実施されることから、高温環境における強度や耐薬品性に優れる材料が求められる。具体的にはチタン材（チタン合金でもよい。）、ジルコニウム材（ジルコニウム合金でもよい。）、特殊オーステナイト鋼〔カーペンター（登録商標）等〕等の耐食性金属が挙げられ、これらの板状材や、チタン、ジルコニウム等の耐腐食性金属を反応槽1の内面に備えるものとした積層体、例えば、チタン被覆鋼材やクラッド材等が使用される。耐腐食性金属の板状材（クラッド材も包含する。）の厚みや大きさは、必要に応じて適宜定められる。反応槽1に配されるバッフル3等の部材等を形成する材料についても同様である。

[0042] 2. 供給路

図1に示すに示す通り、PAS製造装置100は、供給路4を備え、供給路4は、反応槽1と連通し、反応槽1に硫黄源を供給する。供給路4は、例えば、図1に示す通り、反応槽1の蓋部12に接続される。なお、PAS製造装置100は、供給路4以外に、原料モノマーやアルカリ金属水酸化物等の種々の原料等を反応槽1の内部に投入するための1又は複数の供給路を備える（図示せず）。

[0043] 供給路4の径、長さ及び厚みは、供給路4から供給される硫黄源の種類、反応槽1への投入量及び供給路4に求められる強度等を参酌して適宜設定することができる。供給路4は、チタン材やジルコニウム材等の耐腐食性材料から形成されていることが好ましい。

[0044] 3. バルブ

図1に示すに示す通り、PAS製造装置100は、バルブ5を備え、バルブ5は、供給路4に設けられ、供給路4の開閉を行う。図1は、1個のバルブが供給路4に設けられている場合を示すが、供給路4には、複数個のバルブ

ブが設けられていてもよい。バルブ5を開けることにより、供給路4を通じて、反応槽1に硫黄源が供給され、バルブ5を閉めることにより、供給路4を通じた反応槽1への硫黄源の供給が終了する。

[0045] バルブ5の形状は、反応槽1への硫黄源の供給が可能であれば特に限定されない。バルブ5としては、例えば、バタフライバルブ、玉形バルブ、ダイヤフラムバルブ、グローブバルブ、プラグバルブ、ボールバルブ等を採用することができる。本実施形態では、操作性や流量調整性等の観点から、ボールバルブであることが好ましい。

[0046] バルブ5は、ジルコニウム含有材料から形成されている。これにより、反応槽1で発生した硫化水素等の硫黄含有雰囲気ガスがバルブ5と接触しても、バルブ5は腐食しにくくなる。供給路4に複数個のバルブが設けられている場合、これらのバルブのうち、少なくとも1個がジルコニウム含有材料から形成されており、好ましくは、これらのバルブのうち、反応槽1に最も近いバルブが、前記ジルコニウム含有材料から形成されている。これらのバルブの中でも、特に、反応槽に最も近いバルブは、上記硫黄含有雰囲気ガスにより腐食しやすいため、定期的に交換する必要があるが、当該バルブが前記ジルコニウム含有材料から形成されていると、交換の頻度を効果的に低減させることができる。

[0047] 本実施形態におけるバルブ5は、供給路4に設けられているため、腐食性を有するPAS原料、例えば、アルカリ金属水酸化物等にも接触する。バルブ5は、ジルコニウム含有材料から形成されていることにより、硫化水素による腐食だけでなくアルカリ金属水酸化物による腐食も効果的に防ぐことができる。

[0048] 更に、PASの重合反応は、一般的に200℃以上の高温条件下で行われる。本実施形態のバルブ5はジルコニウム含有材料から形成されていることから、高温条件下においてもバルブ5の腐食を効果的に抑制することができる。

[0049] ジルコニウム含有材料としては、ジルコニウムが含有している限り、特に

限定されず、例えば、ジルコニウムを含有する金属材料等が挙げられる。前記ジルコニウム含有材料におけるジルコニウムの含有量としては、特に限定されず、耐食性向上の観点から、95～100質量%であることが好ましく、97.5～99.5質量%であることがより好ましく、98～99質量%であることが更により好ましい。

実施例

[0050] 以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、本発明は、実施例に限られるものではない。

[0051] [金属サンプル]

以下の金属サンプルを用いた。

表1に示す塑性を有するジルコニウム含有材料

インコネル600

SUS304

SUS316L

ニッケル

[0052] [表1]

元素	C	FeCr	H	Hf	N	O	Zr+Hf
含有量（質量%）	0.02	0.07	0.0006	0.6	0.003	0.15	≥99.2

ただし、Hfの含有量は、全体で1%

[0053] [腐食試験1]

寸法30mm×50mm×2mmの金属サンプルを64質量%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、温度80℃で16日間静置した後、金属サンプルの腐食の度合いを目視で観察した。当該度合いの大きい順に上記金属サンプルを並べた結果を以下に示す。

SUS316L>SUS304>インコネル600>ジルコニウム含有材料

[0054] [腐食試験2]

寸法25mm×50mm×2mmの金属サンプルを2質量%硫化水素雰囲気

気（水蒸気なし、残部：二酸化炭素）中に入れ、圧力3 MPa、温度250℃で10日間静置した後、金属サンプルの腐食の度合いを目視で観察した。当該度合いの大きい順に上記金属サンプルを並べた結果を以下に示す。

ニッケル>>インコネル600>SUS316L>チタン>ジルコニウム含有材料

[0055] [腐食試験3]

寸法25 mm×50 mm×2 mmの金属サンプルを2質量%硫化水素雰囲気（水蒸気あり：RH__%、残部：二酸化炭素）中に入れ、圧力3.7 MPa、温度250℃で10日間静置した後、金属サンプルの腐食の度合いを目視で観察した。当該度合いの大きい順に上記金属サンプルを並べた結果を以下に示す。

ニッケル>>インコネル600>>SUS316L>チタン>ジルコニウム含有材料

[0056] [腐食試験4]

直径75 mmの球体である金属サンプルを75質量%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、温度130℃で半年間静置した後、金属サンプルの真円度を真円度測定機により測定した。真円度の低下の大きい順に上記金属サンプルを並べた結果を以下に示す。

インコネル600>ジルコニウム含有材料

[0057] 以上から、ジルコニウム含有材料は、水硫化ナトリウム水溶液、硫化水素雰囲気、及び水酸化ナトリウム水溶液のいずれに対しても、優れた耐食性を示した。よって、PASの製造装置において、原料である硫黄源を反応槽に供給する供給路に設けられるバルブをジルコニウム含有材料で形成することにより、上記バルブの耐食性を向上させることができる。

符号の説明

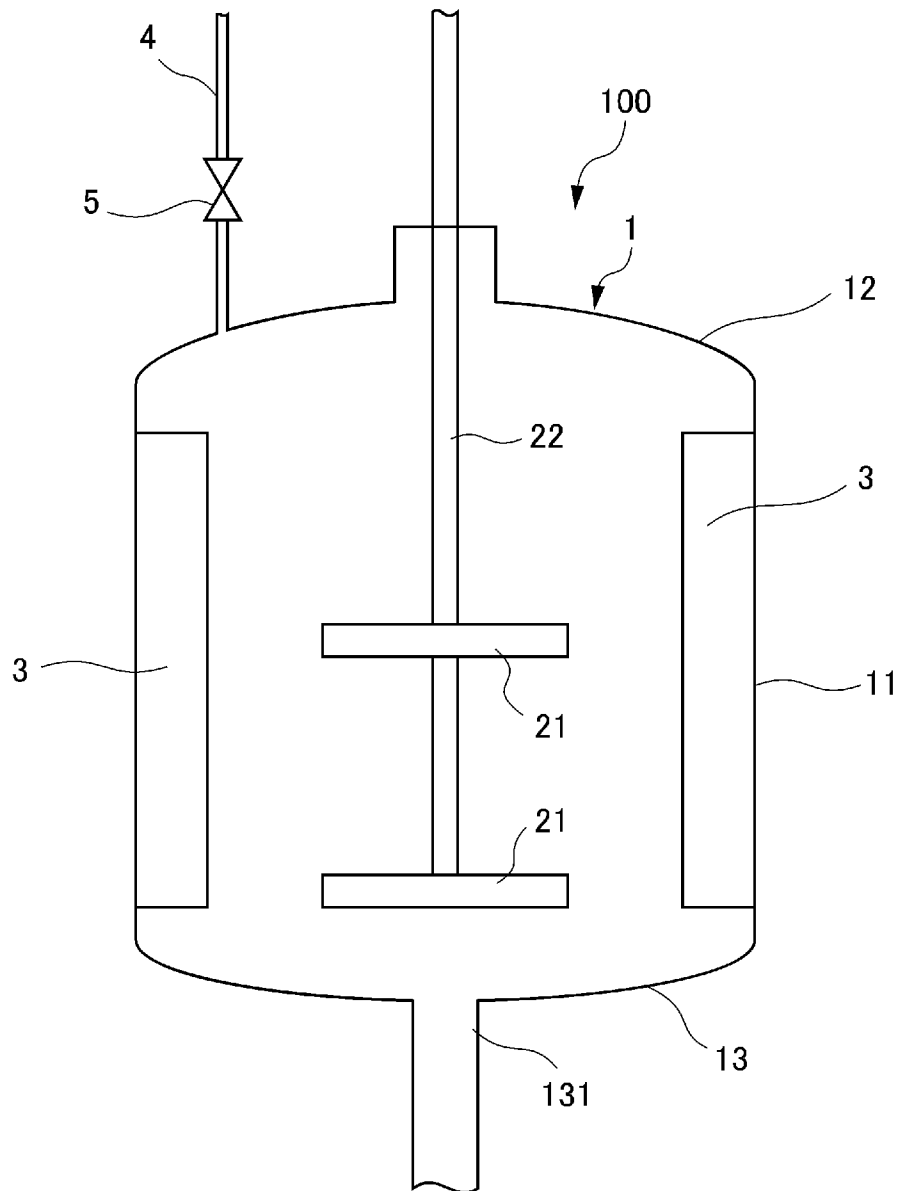
- [0058] 1 反応槽
1 1 円筒状の胴部
1 2 蓋部

- 1 3 底部
- 1 3 1 排出管
- 2 1 攪拌翼
- 2 2 攪拌軸
- 3 バッフル
- 4 供給路
- 5 バルブ
- 1 0 0 P A S 製造装置

請求の範囲

- [請求項1] 有機極性溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合させてポリアリーレンスルフィドを生成させる反応槽と、
前記反応槽と連通し、前記反応槽に前記硫黄源を供給する供給路と、
、
前記供給路に設けられ、前記供給路の開閉を行う少なくとも1個のバルブと、
を備える、ポリアリーレンスルフィドの製造装置であって、
前記バルブのうち、少なくとも1個は、ジルコニウム含有材料から形成されている製造装置。
- [請求項2] 前記少なくとも1個のバルブのうち、前記反応槽に最も近いバルブが、前記ジルコニウム含有材料から形成されている請求項1に記載の製造装置。
- [請求項3] 前記ジルコニウム含有材料におけるジルコニウムの含有量は、95～100質量%である請求項1又は2に記載の製造装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G75/0204 (2016.01) 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)

Int.Cl. C08G75/0204

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-121133 A (BAYER AG) 23 May 1991, entire text & US 5066776 A, entire text & EP 414079 A2 & DE 3927929 A	1-3
A	JP 2004-352923 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 16 December 2004, entire text (Family: none)	1-3
A	JP 2005-41922 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 17 February 2005, entire text (Family: none)	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02.05.2018

Date of mailing of the international search report

15.05.2018

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008128

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-16567 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 19 January 2006, entire text (Family: none)	1-3
A	WO 2008/20553 A1 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 21 February 2008, entire text & US 2010/0228003 A1, entire text & EP 2055732 A1 & CN 101501106 A & KR 10-2009-0051032 A & TW 200813129 A	1-3
A	JP 2008-81542 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 10 April 2008, entire text (Family: none)	1-3
A	JP 2008-248153 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 16 October 2008, entire text (Family: none)	1-3
A	WO 2011/148929 A1 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 01 December 2011, entire text & US 2013/0059976 A1, entire text & EP 2578637 A1 & CN 102918109 A & KR 10-2013-0076792 A	1-3
A	WO 2016/47631 A1 (KUREHA CHEMICAL IND CO., LTD.) 31 March 2016, entire text, all drawings & US 2017/0313790 A1, entire text, all drawings	1-3
A	WO 2016/47632 A1 (KUREHA CHEMICAL IND CO., LTD.) 31 March 2016, entire text, all drawings & US 2017/0282150 A1, entire text, all drawings	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G75/0204(2016.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G75/0204

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 3-121133 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1991.05.23, 全文 & US 5066776 A, 全文 & EP 414079 A2 & DE 3927929 A	1-3
A	JP 2004-352923 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2004.12.16, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2005-41922 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2005.02.17, 全文 (ファミリーなし)	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

02.05.2018

国際調査報告の発送日

15.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 勲

4 J

9121

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-16567 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2006.01.19, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	WO 2008/20553 A1 (D I C株式会社) 2008.02.21, 全文 & US 2010/0228003 A1, 全文 & EP 2055732 A1 & CN 101501106 A & KR 10-2009-0051032 A & TW 200813129 A	1-3
A	JP 2008-81542 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2008.04.10, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2008-248153 A (D I C株式会社) 2008.10.16, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	WO 2011/148929 A1 (D I C株式会社) 2011.12.01, 全文 & US 2013/0059976 A1, 全文 & EP 2578637 A1 & CN 102918109 A & KR 10-2013-0076792 A	1-3
A	WO 2016/47631 A1 (株式会社クレハ) 2016.03.31, 全文全図 & US 2017/0313790 A1, 全文全図	1-3
A	WO 2016/47632 A1 (株式会社クレハ) 2016.03.31, 全文全図 & US 2017/0282150 A1, 全文全図	1-3