

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2011년 9월 15일 (15.09.2011)



(10) 국제공개번호
WO 2011/111982 A2

- (51) 국제특허분류: *C08G 75/14* (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08G 75/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/001594
- (22) 국제출원일: 2011년 3월 8일 (08.03.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2010-0021388 2010년 3월 10일 (10.03.2010) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 에스케이케미칼주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.) [KR/KR]; 경기도 수원시 장안구 정자1동 600번지, 440-301 Kyungki-do (KR).
- (72) 발명자: 김
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 김성기 (KIM, Sung-Gi) [KR/KR]; 경기도 용인시 수지구 동천동 수진마을 현대 I PARK 203동 501호, 448-120 Gyeonggi-do (KR). 임재봉 (LIM, Jae-Bong) [KR/KR]; 경기도 안양시 동안구 호계동 목련아파트 105동 804호, 431-080 Gyeonggi-do (KR). 이세호 (LEE, Se-Ho) [KR/KR]; 경기도 과천시 원문동 래미안슈르아파트 341동 2004호, 427-739 Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 서울특별시 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, 135-080 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POLYARYLENE SULFIDE, AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭 : 폴리아릴렌 설파이드 및 이의 제조 방법

【도 1】



AA ... No strains

(57) Abstract: The present invention relates to a polyarylene sulfide capable of showing and maintaining excellent properties, and a preparation method thereof, wherein the polyarylene sulfide shows the shape of a pellet having a size of 2-10 mm just after melt polymerization and has a remaining solvent content of 300 ppm or less on the basis of the weight of total resins. Such polyarylene sulfide can show and maintain excellent properties, particularly, in that it does not generate bubbles within a product or strains on a surface, has excellent mechanical properties such as tensile strength and the like, and thus can be helpfully applied to the industrial field with respect to preparation of a polyarylene sulfide and manufacturing of a molded product using the same.

(57) 요약서: 본 발명은 우수한 물성의 발현 및 유지가 가능한 폴리아릴렌 설파이드 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 폴리아릴렌 설파이드는 용융 중합 직후에 2 내지 10 mm의 크기를 갖는 펠렛 형태를 띄고 있으며, 전체 수지의 중량에 대해 300ppm 이하의 잔류 용매 함량을 갖는다. 이와 같은 폴리아릴렌 설파이드는 우수한 물성의 발현 및 유지가 가능하고, 특히 제품 내 기포나 표면에 얼룩을 발생시키지 않고, 인장강도 등의 기계적 물성이 우수하여, 폴리아릴렌 설파이드의 제조 및 이를 이용한 성형품의 제작에 관한 산업 분야에 유용하게 응용될 수 있다.



공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

【명세서】

【발명의 명칭】

폴리아릴렌 설파이드 및 이의 제조 방법

【기술분야】

- 5 본 발명은 우수한 물성의 발현 및 유지가 가능한 폴리아릴렌 설파이드 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

- 현재 폴리아릴렌 설파이드는 대표적인 엔지니어링 플라스틱(Engineering Plastic)으로, 높은 내열성과 내화학적, 10 내화염성(flame resistance), 전기 절연성으로 인해 고온과 부식성 환경 및 전자 제품 용도로 수요가 크다. 그 주된 용도는 컴퓨터 부속품, 자동차 부품, 부식성 화학물질이 접촉하는 부분의 코팅, 산업용 내화학적 섬유 등에 사용되는 것이다.

- 폴리아릴렌 설파이드 중에서 상업적으로 판매되는 것은 현재 15 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide; 이하 'PPS'라 한다)가 유일하다. 현재 PPS의 상업적 생산 공정은 모두 파라-디클로로벤젠(p-dichlorobenzene; 이하 'pDCB'라 한다)과 황화나트륨(sodium sulfide)을 원료로 하여 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone) 등의 극성 유기용매에서 반응시키는 20 방법이다. 이 방법은 맥컬럼 공정(Macallum process)으로 알려져 있으며, 기본 공정을 미국 특허 제2,513,188호 및 제2,583,941호에서 볼 수 있다. 사용하는 극성 용매는 몇 가지 종류가 제안되어 있으나, 현재 가장 많이 쓰이는 것은 N-메틸피롤리돈(NMP, boiling Temp.; 202~204℃)이다. 이 공정은 원료로서 모두 이염화 방향족 화합물(dichloro aromatic compound)을 25 사용하며, 부산물로는 염화나트륨(NaCl)이 생긴다.

- 한편, 상기와 같은 맥컬럼 공정에서 얻어지는 PPS는 중합 반응 후에 세척 및 건조 등의 과정을 거쳐 분말 상태로 얻어진다. 이런 공정을 통해 생산된 분말 상태의 PPS는 추후 성형 공정 중 또는 사용 중에 상당량의 아웃 가스(outgassing)를 발생시켜, 중합 직후와 비교하여 물성 저하가 30 나타날 우려가 있다. 또한 상기 방법에 따른 경우, PPS 중의 잔류물, 예를

들어, 수분, 잔류 반응물 또는 잔류 유기용매 등에 의한 PPS의 분해로 사출물의 표면에 얼룩이 생기기도 한다. 또한 이와 같은 사출물 표면의 얼룩 발생을 방지하기 위해서는 사출 몰드 표면을 자주 청소하여야 하는 번거로움이 있다.

- 5 한편, 이와 같은 아웃가스는 냄새도 함유하고 있어 작업 공간내 환경을 오염시킨다는 문제점이 지적되고 있다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

- 본 발명은 우수한 물성의 발현 및 유지가 가능한 폴리아릴렌
10 설파이드(polyarylene sulfide, 이하 'PAS')를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은 상기와 같은 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

- 본 발명의 또 다른 목적은 상기와 같은 폴리아릴렌 설파이드를
15 성형하여 제조되는 성형품, 필름, 시트, 또는 섬유를 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 발명은 중합 직후에 2 내지 10mm의 크기를 갖는 펠렛 형태를 띄고 있으며, 전체 수지의 중량에 대해 300ppm 이하의 잔류 용매 함량을 갖는 폴리아릴렌 설파이드를 제공한다.

- 20 본 발명은 또한, 디요오드 방향족 화합물과 황 화합물을 포함하는 반응물을 중합 반응시키는 단계; 및 상기 중합된 결과물을 120 내지 160℃에서 1 내지 2시간 동안 건조하는 단계를 포함하는 상기와 같은 폴리아릴렌 설파이드를 제조하는 방법을 제공한다.

- 본 발명에서 상기 반응물은 황 화합물 100 중량부에 대해, 1 내지 20
25 중량부의 중합중지제를 추가로 포함할 수 있다.

- 또한 상기 중합중지제는 디페닐 설파이드(diphenyl sulfide), 디페닐 에테르(diphenyl ether), 비페닐(biphenyl), 벤조페논(benzophenone), 모노요오도아릴 화합물(monoiodoaryl compound), 벤조티아졸류(benzothiazole)류,
30 벤조티아졸술펜아미드(benzothiazolesulfenamide)류, 티우람(thiuram)류,

디티오카바메이트(dithiocarbamate)류 및 디페닐디설파이드로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 디요오드 방향족 화합물은 디요오드화 벤젠, 디요오드화 나프탈렌, 디요오드화바이페닐, 디요오드화비스페놀 및 디요오드화벤조페논으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

또한, 본 발명에서 상기 용융 중합 반응시키는 단계는, 온도 180 내지 250℃ 및 압력 50 내지 450 torr의 초기 반응조건에서 온도 상승 및 압력 강하를 수행하여, 최종 반응조건인 온도 270 내지 350℃ 및 압력 0.001 내지 20 torr로 변화시켜 1 내지 30시간 동안 중합 반응을 진행하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 중합 반응은 니트로벤젠계 촉매의 존재 하에서 진행되는 것이 바람직하다.

본 발명은 또한, 상기 폴리아릴렌 설파이드를 성형하여 제조되는 제품을 제공한다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명의 발명자들은 우수한 물성의 발현 및 유지가 가능한 폴리아릴렌 설파이드에 관한 연구를 거듭하던 중 본 발명을 완성하였다.

종래의 제조 방법에서는 N-메틸피롤리돈(NMP)과 같은 유기 용매의 존재 하에, 디클로로 방향족 화합물과 황화나트륨 등을 중합 반응시켜 폴리아릴렌 설파이드를 제조하며, 이러한 중합 반응 후에, 염화나트륨(NaCl) 및 올리고머(oligomer)를 제거하기 위한 세척 및 건조 등의 과정을 거쳐 분말 상태의 폴리아릴렌 설파이드를 얻었다. 하지만, 이와 같은 분말 상태의 폴리아릴렌 설파이드는 추후 성형 공정 또는 사용 중에 아웃 가스를 상당량 발생시켜, 최종 제품으로 생산 시 물성이 좋지 않게 나타날 수 있다. 또한, 상기 방법에 따르면, 폴리아릴렌 설파이드 중에 잔류하는 잔류 반응물 또는 잔류 유기용매 등에 의한 폴리아릴렌 설파이드의 분해로, 기계적 물성을 비롯한 고분자의 물성 저하가 관찰되었다. 또한, 종래 방법은 아웃가스로 인해 사출물 표면에 얼룩이 생기거나 몰드 표면에 오염물이 생성되는 등의 문제점이 있었고, 이와 같은 사출물 표면의 얼룩 및 오염물 생성을 방지하기 위해서는 사출 공정을

중단하고, 사출 몰드를 자주 청소해야만 하였다. 또한 아웃가스가 냄새를 야기시키므로 작업 공간의 환경을 오염시킨다는 단점이 있었다.

이때, 상기와 같은 종래 공정을 통해 제조된 폴리아릴렌 설파이드 내에 포함된 잔류 용매로는 수분(물), 페놀(phenol), N-메틸피롤리돈(NMP), 부틸로락톤(Butyrolactone), 등이 있다. 반면, 본 명세서 전체에서 잔류 용매란 수분(물)과 유기용매를 포함하는 개념으로 정의한다. 특히 본 발명에서는 N-메틸피롤리돈(NMP)을 포함하지 않는다.

한편, 본 발명자들은 상기와 같은 종래 문제점에 착안하여, 중합 후 건조 공정이나, 성형 공정 또는 제품으로 적용하여 사용하는 때에 중합 직후와 비교하여 동등 이상의 우수한 물성을 나타낼 수 있는 폴리아릴렌 설파이드에 관해 연구를 진행하였다. 그러던 중, 본 발명자들은 중합된 폴리아릴렌 설파이드가 분말 형태가 아닌 일정 크기의 펠렛 형상을 띄고 있고, 중합된 수지 내에 포함된 잔류 용매의 함량이 300ppm 이하인 폴리아릴렌 설파이드의 경우, 우수한 물성의 발현 및 유지가 가능함을 알아내었다.

이와 같은 폴리아릴렌 설파이드는 이하에서 서술할 제조 방법에 따라 제조될 수 있는데, 기존처럼 별도의 유기용매를 반응 매질로 사용하지 않고, 단량체를 포함한 반응물을 중합 한 후 단시간 건조함으로써 용이하게 얻을 수 있다. 즉 종래에 알려진 중합 방법에 따라 중합된 폴리아릴렌 설파이드가 중합 직후에 분말 형태를 띄는 것과는 달리, 본 발명의 상술한 구현예에 따른 폴리아릴렌 설파이드는 중합 직후에 일정 수준 이상의 크기를 갖는 펠렛 형태를 띄게 된다. 또한, 이와 같은 폴리아릴렌 설파이드는 중합 시에 반응 매질로서 유기용매를 사용하지 않을 뿐 아니라, 중합 직후 일정 크기의 펠렛 형상을 띄어 상대적으로 공기와 접촉하는 표면적이 작아, 건조 후 공기로부터의 수분 흡수량 등도 크지 않으므로 잔류 용매 함량이 매우 낮게 나타난다.

또한, 이러한 폴리아릴렌 설파이드는 성형 시 또는 성형 제품의 사용 중 아웃가스(outgassing)의 발생량이 적을 뿐 아니라, 수지 내에 포함된 잔류 유기용매에 기인하는 폴리아릴렌 설파이드의 분해 및 이에 따른 물성 저하도 적다.

이와 같은 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리아릴렌 설파이드는 중합 직후에 2 내지 10mm의 크기(평균 입경)를 가지며, 바람직하게는 펠렛 형태를 띄고 있으며, 전체 수지의 중량에 대해 300ppm 이하의 잔류 용매 함량을 갖는다.

5 이렇게, 본 발명에서 제공하는 폴리아릴렌 설파이드는 중합 직후에 펠렛 형상을 띄고 있고, 잔류 유기용매의 함량도 300ppm 이하로 극소량이므로, 비교적 작은 비표면적을 가지며, 이에 따라 건조 공정에 소요되는 에너지 및 시간을 단축시킬 수 있다. 그 뿐만 아니라, 본 발명의 폴리아릴렌 설파이드는 잔류하는 유기용매의 함량도 극소량이어서, 수지의
10 건조, 혹은 성형이나 사용 중 잔류 용매에 의한 수지 내 기포형성, 및 이에 따른 아웃가스의 발생 및 물성 저하 현상이 적다.

여기서, 본 명세서 전체에서 명시적인 기재가 없는 한, 상기 '중합 직후'는 '단량체를 포함한 반응물을 중합 및 짧은 시간 건조(140℃부터 160℃까지의 온도에서 1시간 내지 2시간 건조)를 통해 준비된 수지'로
15 정의되며, 이후의 별도의 용융 가공 또는 성형 공정을 거치기 전을 의미한다.

그리고, 상기에서 '펠렛 형태의 크기'는 중합 직후의 폴리아릴렌 설파이드가 띄는 펠렛 형태의 길이, 폭, 두께 또는 직경 등의 길이에 관한 다양한 측정 값 중에서 가장 큰 값으로 정의될 수 있다. 한편, 이와 같은
20 '펠렛의 크기'는 '중합 직후'에 얻어진 펠렛 형태의 수지에 대한 평균 입경을 측정하는 방법으로 산출할 수 있는데, 이러한 평균 입경의 측정을 위해, 예를 들어, 후술할 실험예에 나타난 바와 같이 버니어 캘리퍼스(Vernier Calipers)를 이용하여 측정한 후, 산출할 수 있다.

또한 본 발명에서 잔류 용매는 물 및 유기용매를 포함할 수 있는데,
25 본 발명의 중합되는 특성상 중합 용매로 유기용매를 사용하지 않아 상기 잔류 용매는 대부분 물이다. 따라서, 상기 300 ppm 이하의 잔류 용매 함량 중 상기 유기용매의 함량은 0 내지 0.1 ppm 일 수 있으며, 나머지는 수분(물) 함량일 수 있다. 가장 바람직하게, 본 발명의 폴리아릴렌 설파이드는 유기용매 함량이 0ppm 일 수 있다.

30 그리고, 상기와 같은 폴리아릴렌 설파이드는 수 평균 분자량이 3,000

내지 1,000,000이고, 바람직하게는 3,000 내지 50,000 일 수 있다. 또한, 상기와 같은 폴리아릴렌 설파이드는 수평균 분자량에 대한 중량평균 분자량으로 정의되는 분산도가 2.0 내지 4.0으로 비교적 고른 분산도를 갖는 폴리아릴렌 설파이드일 수 있다.

- 5 상기와 같은 수 평균 분자량, 및/또는 분산도 값을 갖는 폴리아릴렌 설파이드는 분자량 또는 용융 점도에 따라 다양한 제품 형태로 제작되어 응용될 수 있다.

상술한 구현예에 따른 폴리아릴렌 설파이드는 우수한 열적 안정성을 나타내는데, 녹는점(T_m)이 265 내지 320 °C, 바람직하게는 268 내지 290 °C, 10 더욱 바람직하게는 270 내지 285 °C이다. 이같이 높은 범위로 녹는점(T_m)을 확보함으로써, 본 발명의 폴리아릴렌 설파이드는 엔지니어링 플라스틱으로 적용 시 고강도 및 향상된 내열성 등의 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

그리고, 상술한 구현예에 따른 폴리아릴렌 설파이드는 40 중량%의 유리 섬유와 컴파운딩 후, 140°C 온도로 몰드를 유지시킨 후 사출 시, 15 사출한 시편 표면에 육안으로 관찰되는 얼룩이 거의 없는 특징이 있다. 상기에서 '얼룩'이란 시편 표면의 본 바탕에 다른 빛깔이나 점 등이 섞인 자국 등으로 정의된다.

또한, 이러한 폴리아릴렌 설파이드의 열적 특성은 사용 중 또는 성형 전 후에도 큰 변화 없이 유지되어, 우수한 열 안정성이 요구되는 발열 20 가전 제품, LED 램프 소켓 및 모터 인슐레이터 등의 제품의 성형 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

그리고, 상술한 구현예에 따른 폴리아릴렌 설파이드는 인장강도 값도 종래의 수지를 사출한 경우보다 높게 나타난다. 또한, 이와 같은 폴리아릴렌 설파이드의 기계적 특성은 성형 전 후 또는 사용 중에도 큰 25 변화 없이 유지되어, 높은 기계적 강도가 요구되는 자동차용 부품, 전자기기의 하우징, 및 CD 레이저 픽업 슬라이딩 하우징 등의 성형 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

한편, 본 발명의 다른 구현예에 따라 디요오드 방향족 화합물과 황 화합물을 포함하는 반응물을 중합 반응시키는 단계; 및 상기 중합된 30 결과물을 120 내지 160°C 에서 1 내지 2시간 동안 건조하는 단계를

포함하는, 상술한 구현예들에 따른 폴리아릴렌 설파이드를 제조하는 방법을 제공한다.

상기와 같은 제조 방법에서는, 반응 매질로서 유기용매 등을 사용하지 않으며, 단량체를 포함한 반응물이 중합되어 폴리아릴렌 설파이드가 제조된다. 따라서, 중합 반응 후 유기용매를 제거하는 등의 공정을 진행할 필요가 없고, 또한 분말 형태가 아닌 펠렛 형태의 폴리아릴렌 설파이드를 별도의 가공이나 성형 공정 없이 바로 얻을 수 있다.

상기 펠렛 형태의 폴리아릴렌 설파이드는 공기 접촉 면적이 작아서 수분을 포함한 잔류 용매 함량이 매우 낮은 특징이 있다. 특히, 본 발명은 중합 후 폴리아릴렌 설파이드의 건조 공정을 최적화하여 상기 낮은 잔류 용매 함량을 갖는 일정 크기의 펠렛 형태의 폴리아릴렌 설파이드를 얻을 수 있다.

한편, 본 발명은 중합 반응시키는 단계에서 반응물에 추가적으로 중합중지제를 포함할 수 있다. 이때 중합중지제의 함량 범위는 황 화합물 100 중량부에 대해 1 내지 20 중량부로 포함될 수 있다. 중합중지제의 함량이 1 중량부 미만이면, 중합중지제 첨가에 따른 효과가 미미하고, 20 중량부를 초과하는 경우, 지나치게 분자량이 낮은 폴리아릴렌 설파이드가 제조될 수 있다.

상기 중합중지제는 중합되는 고분자에 포함되는 요오드 그룹을 제거하여 중합을 중지시킬 수 있는 화합물이면, 그 구성의 한정은 없으나, 바람직하게는 디페닐 설파이드(diphenyl sulfide), 디페닐 에테르(diphenyl ether), 비페닐(biphenyl) 비페닐(biphenyl: or diphenyl), 벤조페논(benzophenone), 모노요오도아릴 화합물(monoiodoaryl compound), 벤조티아졸류(benzothiazole)류, 벤조티아졸술펜아미드(benzothiazolesulfenamide)류, 티우람(thiuram)류, 디티오카바메이트(dithiocarbamate)류 및 디페닐디설파이드로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 더욱 바람직하게, 상기 중합중지제는 요오도비페닐(iodobiphenyl), 요오도페놀(iodophenol), 요오도아닐린(iodoaniline), 요오도벤조페논(iodobenzophenone),

2-메르캅토벤조티아졸(2-mercaptobenzothiazole),
 2,2'-디티오비스벤조티아졸(2,2'-dithiobisbenzothiazole),
 N-시클로헥실벤조티아졸-2-술펜아미드(N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfen
 amide), 2-모르폴리노티오벤조티아졸(2-morpholinothiobenzothiazole),
 5 N,N-디시클로헥실벤조티아졸-2-술펜아미드(N-dicyclohexylbenzothiazole-2-
 sulfenamide), 테트라메틸티우람 모노설파이드(tetramethylthiuram
 monosulfide), 테트라메틸티우람 디설파이드(tetramethylthiuram disulfide),
 아연 디메틸디티오카바메이트(Zinc dimethyldithiocarbamate), 아연
 디에틸디티오카바메이트(Zinc diethyldithiocarbamate), 디벤조티아질
 10 디설파이드(Dibenzothiazyl Disulfide: 동의어 benzothiazyl Disulfide) 및
 디페닐 디설파이드(diphenyl disulfide)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종
 이상일 수 있다.

더욱 바람직하게는, 상기 중합중지제는 디페닐 설파이드(diphenyl
 sulfide), 디페닐 에테르(diphenyl ether), 디벤조티아질
 15 디설파이드(Dibenzothiazole Disulfide), 또는 비페닐(biphenyl)일 수
 있는데, 이와 같은 중합중지제는 페닐 사이의 작용기가 전자 주개(electron
 donor)의 기능을 하여, 중합 반응의 반응성이 더 높게 나타난다.

한편, 상기와 같은 폴리아릴렌 설파이드의 중합 반응에 사용 가능한
 디요오드 방향족 화합물은 디요오드화벤젠(diiodobenzene; DIB),
 20 디요오드화나프탈렌(diiodonaphthalene),
 디요오드화비페닐(diiodobiphenyl), 디요오드화비스페놀(diiodobisphenol),
 및 디요오드화벤조페논(diiodobenzophenone)로 이루어진 군에서 선택되는
 1종 이상을 사용할 수 있지만, 이에 한정되지 않고, 이런 화합물들에
 알킬기(alkyl group)나 술폰기(sulfone group) 등이 치환기로 붙어 있거나,
 25 아릴 화합물에 산소나 질소 등의 원자를 함유한 형태의 디요오드 방향족
 화합물도 사용할 수 있다. 이 때, 상기 디요오드 방향족 화합물은 요오드
 원자가 붙은 위치에 따라 여러 가지 디요오드 화합물의 이성질체(isomer)가
 있는데, 이 중 가장 바람직한 것은 파라 디요오드화벤젠(pDIB;
 p-diiodobenzene), 2,6-디요오도나프탈렌, 또는 p,p'-디요오도비페닐처럼
 30 분자의 양쪽 끝에 가장 먼 거리로 대칭되게 요오드가 붙어 있는 화합물들이

사용될 수 있다.

그리고, 본 발명에서 사용 가능한 황 화합물의 형태에는 제한이 없다. 보통 황은 상온에서 원자 8개가 연결된 고리 형태(cyclooctasulfur; S₈)로 존재하는데, 그렇지 않더라도 상업적으로 사용 가능한 고체 또는 액체
5 상태의 황이라면 어떤 형태라도 가능하다.

또한 본 발명에서 디요오드 방향족 화합물은 황 화합물 100 중량부에 대하여 1000 내지 1400 중량부로 사용될 수 있다. 상기 디요오드 방향족 화합물의 함량이 1000 중량부 미만이면 부반응이 발생하는 문제가 있고, 1400 중량부를 초과하면 반응기를 원하는 온도까지 가열하기 힘든 문제가
10 있다.

한편, 상기와 같은 중합 단계에 있어서, 디요오드 방향족 화합물, 황 화합물, 및 중합중지제를 포함하는 반응물을 중합이 개시될 수 있는 조건이면, 그 중합 반응 조건은 그 구성의 한정이 없다. 바람직하게는, 중합단계는 승온 감압 반응 조건에서 진행할 수 있는데, 이 경우, 온도 180
15 내지 250℃ 및 압력 50 내지 450 torr의 초기 반응조건에서 온도 상승 및 압력 강하를 수행하여 최종 반응조건인 온도 270 내지 350℃ 및 압력 0.001 내지 20 torr로 변화시켜 1 내지 30시간 동안 진행할 수 있다.

이와 같은 승온 감압 조건에서 중합 반응을 진행하는 경우, 열적 안정성이 우수하게 나타나고, 재활용을 위해 용융하는 경우에도 용융 점도
20 변화율이 0이상으로 나타나 기계적 물성이 재활용 전과 비교하여 동등 이상으로 나타난다.

또한, 본 발명에 따르면, 중합 전에 각 반응물에 대한 용융 혼합 단계를 추가로 진행할 수 있다. 이와 같은 용융 혼합은 상술한 반응물들이 모두 용융 혼합될 수 있는 조건이면, 그 구성의 한정은 없으나 바람직하게
25 130℃ 내지 200℃의 온도에서 진행될 수 있다.

이와 같이 중합 전에 용융 혼합 단계를 진행하여, 용융 중합 반응이 보다 용이하게 이루어질 수 있다.

한편, 상술한 구현예에 따른 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법에 있어서, 중합 반응은 니트로벤젠계 촉매의 존재 하에서 진행될 수 있다.
30 또한, 상술한 바와 같이 중합 반응 전에 용융 혼합 단계를 거치는 경우,

- 상기 촉매는 용융 혼합 단계에서 추가될 수 있다. 중합 반응에서, 니트로벤젠계 촉매의 존재 하에서 폴리아릴렌 설파이드를 중합하는 경우, 무촉매 하에서 중합하는 경우보다 높은 녹는점을 갖는 폴리아릴렌 설파이드를 제조할 수 있다는 사실을 발견하였다. 폴리아릴렌 설파이드의
- 5 녹는점이 낮은 경우, 제품의 내열성에 문제가 있기 때문에, 내열성이 필요한 폴리아릴렌 설파이드의 제조를 위해서는 니트로벤젠계 촉매의 존재 하에서 중합 반응을 진행할 수 있다. 니트로벤젠계 촉매의 종류로는 1,3-디요오드-4-니트로벤젠, 또는 1-요오드-4-니트로벤젠 등을 들 수 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.
- 10 그리고, 상술한 방법에 따라 제조된 폴리아릴렌 설파이드는 용융 중합 직후에 2 내지 10mm의 크기(평균 입경)를 갖는 펠렛 형태를 띄고 있으며, 전체 수지의 중량에 대해 300ppm 이하의 잔류 용매 함량을 갖는다.
- 또한, 이와 같은 방법에 의해 제조된 폴리아릴렌 설파이드의 수 평균 분자량, 수 평균 분자량에 대한 중량평균 분자량으로 정의되는 분산도,
- 15 녹는점, 물 및 유기용매를 포함한 잔류 용매의 함량, 인장강도 등의 특성은 상술한 폴리아릴렌 설파이드의 구현예에 언급한 것과 같다.
- 본 발명은 또한, 상기 폴리아릴렌 설파이드를 성형하여 제조되는 제품을 제공하며, 상기 제품은 성형품, 필름, 시트, 또는 섬유형태가 될 수 있다. 본 발명의 폴리아릴렌 설파이드는, 사출 성형, 압출 성형 등의
- 20 방법에 의하여 각종 성형품으로 가공하여 이용할 수 있다. 성형품으로서는, 사출 성형품, 압출 성형품, 블로우 성형품일 수 있다. 사출 성형하는 경우의 금형 온도로서는, 결정화의 관점에서, 30 °C 이상이 바람직하고, 60 °C 이상이 보다 바람직하고, 80 °C 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 시험편의 변형의 관점에서, 사출 성형시 금형온도는 190 °C 이하가
- 25 바람직하고, 170 °C 이하가 보다 바람직하고, 160 °C 이하가 더욱 바람직하다. 또, 이들 성형품은, 전기·전자부품, 건축 부재, 자동차 부품, 기계 부품, 일용품 등으로서 이용할 수 있다. 그리고, 이들 사출 성형품들은 유리 섬유(glass fiber) 또는 무기 충전제(mineral filler) 등과 같은 충전물과 함께 컴파운딩된 후 성형될 수 있다. 이때, 상기 충전물의
- 30 포함량은 한정되지 않으나, 폴리아릴렌 설파이드 수지의 우수한 물성을

유지하면서도 인장 강도 등의 기계적 강도 등을 높이기 위해, 전체 컴파운드 조성물 내에 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 30 내지 65 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 그 밖에 성형품에는 통상 사용되는 활제나 산화안정제 등의 첨가제가 포함될 수 있고, 그 종류와 함량이 한정되지는 않는다.

상기 성형품이 필름, 또는 시트로서 제공되는 경우, 미연신, 1축 연신, 2축 연신 등의 각종 필름, 시트로 제조할 수 있다. 상기 성형품이 섬유인 경우는, 미연신사, 연신사, 초연신사 등 각종 섬유로 하고, 직물, 편물, 부직포(스펀본드, 멜트블로우, 스테이플), 로프, 네트로서 이용할 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명의 폴리아릴렌 설파이드는 우수한 물성의 발현 및 유지가 가능하고, 특히 제품 내 기포나 표면에 얼룩을 발생시키지 않고, 인장강도 등의 기계적 물성이 우수하여, 폴리아릴렌 설파이드의 제조 및 이를 이용한 성형품의 제작에 관한 산업 분야에 유용하게 응용될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리아릴렌 설파이드 수지와 유리섬유의 컴파운드 사출 시편의 표면을 나타낸 사진이다.

도 2는 비교예에 따른 폴리아릴렌 설파이드 수지와 유리섬유의 컴파운드 사출 시편의 표면을 나타낸 사진이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴해보지만, 하기 예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

[비교예] 폴리아릴렌 설파이드의 중합 및 컴파운드 후 사출

1. 비교예 1의 폴리아릴렌 설파이드

Chevron Phillips사의 Ryton P6의 폴리아릴렌 설파이드를 준비하였다. 준비된 비교예 1의 PAS는 분말상태로서, 평균 입경이 $2\mu\text{m}$ 였고, 수분 함량은 1500ppm, 유기용매 함량은 110ppm이었다.

2. 비교예 2의 폴리아릴렌 설파이드

비교예 1과 수평균 분자량이 다른 점을 제외하고는, 동일한 방법으로 중합된 Grade의 고분자로, Chevron Philips사의 Ryton PR26를 준비하였다. 비교예 2의 PAS는 분말상태로서, 평균 입경이 1 μm 였고, 수분함량은 1900ppm, 유기용매 함량은 100ppm이었다.

5 3. 비교예 3의 폴리아릴렌 설파이드

비교예 1과 수평균 분자량이 다른 점을 제외하고는 동일한 방법으로 중합된 grade의 고분자로, Deyang사의 hb grade의 PAS를 준비하였다. 비교예 3의 PAS는 분말상태로서, 평균 입경이 0.1mm 였고, 수분함량은 2000ppm, 유기용매함량은 210ppm이었다.

10 4. 비교예 1 내지 3의 폴리아릴렌 설파이드의 컴파운딩 및 사출

통상 사용되는 유리섬유(glass fiber) 40 중량%, 활제(lubricant) 0.3 중량%, 산화안정제 0.2 중량%와 잔부로 각각 상기 비교예 1, 2, 3의 PAS 수지를 포함하는 3가지 종류의 조성물을 준비하였다. 이후, 각각의 조성물을 이축 압출기(twin screw extruder)에 투입하여 컴파운딩 후(HAAKE社, PolyLab System, 340℃), 사출 몰드 온도를 140℃에 고정 후 사출기로(Nissei社, 110톤, 320℃) 시편을 사출하였다.

[실시예] 폴리아릴렌 설파이드의 중합 및 컴파운딩 후 사출

1. 실시예 1의 폴리아릴렌 설파이드 중합

20 4000g의 파라 디요오드벤젠(pDIB), 중합중지제(벤조티아질 디설파이드) 10g, 340g의 황과 15g의 촉매(1,3-디요오드-4-니트로벤젠)를 포함하는 반응물을 180 ℃에서 용융 혼합시켰다. 상기의 혼합된 혼합물을 180 ℃에서 340 ℃까지 승온하고, 상압에서 10 torr까지 감압시키면서 중합 반응시켰다. 중합이 시작된 이후, 5시간이 지난 시점에서 황 5g을 투입한 후, 25 3시간 더 중합반응을 진행하여, 고분자(PAS)를 얻었다.

중합 후, 160℃에서 2시간 건조를 진행하였다. 얻어진 고분자는 평균 입경이 4. mm 였고, 수분함량은 150ppm, 유기용매 함량은 0 ppm이었다.

2. 실시예 2의 폴리아릴렌 설파이드 중합

30 4000g의 파라 디요오드벤젠(pDIB), 중합중지제(벤조티아질 디설파이드) 12g, 345g의 황과 15g의 촉매(1,3-디요오드-4-니트로벤젠)를

포함하는 반응물을 180 °C에서 용융 혼합시켰다. 상기의 혼합된 혼합물을 180 °C에서 340 °C까지 승온하고, 상압에서 10 torr까지 감압시키면서 중합 반응시켰다. 중합이 시작된 이후, 5시간이 지난 시점에서 황 10g을 투여한 후, 4시간 더 중합반응을 진행하여, 고분자(PAS)를 얻었다.

- 5 중합 후, 150 °C 에서 1시간 건조를 진행하였다. 얻어진 고분자의 평균 입경은 3mm 였고 수분함량은 180ppm, 유기용매 함량은 0ppm이었다.

3. 실시예 3의 폴리아릴렌 설파이드 중합

- 4000g의 파라 디요오드벤젠(pDIB), 중합중지제(벤조티아질 디설파이드) 15g, 340g의 황과 15g의 촉매(1,3-디요오드-4-니트로벤젠)를 포함하는 반응물을 180 °C에서 용융 혼합시켰다. 상기의 혼합된 혼합물을 180 °C에서 340 °C까지 승온하고 상압에서 10 torr까지 감압시키면서 중합 반응시켰다. 중합이 시작된 이후, 5시간이 지난 시점에서 황 15g을 투여한 후, 5시간 더 중합반응을 진행하여, 고분자(PAS)를 얻었다.

- 중합 후, 140 °C에서 1.5시간 건조를 진행하였다. 얻어진 고분자의 평균 입경은 5 mm 였고, 수분함량은 200ppm, 유기용매 함량은 0ppm이었다.

4. 실시예 1 내지 3의 폴리아릴렌 설파이드의 컴파운딩 및 사출

- 통상 사용되는 유리섬유(glass fiber) 40 중량%, 활제(lubricant) 0.3 중량%, 산화안정제 0.2 중량%와 잔부로 각각 상기 실시예 1, 2, 3의 PAS 수지를 포함하는 3가지 종류의 조성물을 제조하였다. 이후, 각각의 조성물을 이축 압출기(twin screw extruder)에 투입하여 컴파운딩 후(HAAKE社, PolyLab System, 340 °C), 사출 몰드 온도를 140 °C에 고정 후 사출기로(Nissei社, 110톤, 320 °C) 시편을 사출하였다.

- 한편, 상술한 비교예 1 내지 3 및 실시예 1 내지 3의 중합 반응의 반응물 및 첨가량의 투여량 및 투여 시점을 하기 표 1에 나타내었다.

【표 1】

비교예의 폴리아릴렌 설파이드 준비	
비교예 1	Chevron Philips사의 Ryton P6

비교예 2	Chevron Philips사의 Ryton PR26					
비교예 3	Deyang사의 hb grade					
실시예의 폴리아릴렌 설파이드 준비						
	실시예의 반응물				건조 온도 (℃)	건조 시간 (hr)
	pDIB(g)	S(g)	촉매 (g)	중합중지제(g)		
실시예 1	4000	345	15	10	160	2
실시예 2	4000	355	15	12	150	1
실시예 3	4000	355	15	15	140	1.5

[실험예] 비교예 및 실시예의 폴리아릴렌 설파이드의 물성 측정

5 1. 폴리아릴렌 설파이드의 입도 분석

비교예에 따라 얻어진 폴리아릴렌 설파이드는 분말 형태로, 주사전자현미경(scanning electron microscope, Hitachi社, S-300N)을 이용하여 입도를 분석하였다. 실시예에 따라 얻어진 폴리아릴렌 설파이드는 수 mm 사이즈의 펠렛 형태로, 버니어 캘리퍼스(Vernier Calipers)를 이용하여 입도를 분석하였다. 비교예 1 내지 3 및 실시예 1 내지 3에서 얻어진 폴리아릴렌 설파이드의 입도 분석 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

2. 폴리아릴렌 설파이드 내에 포함된 잔류 유기용매 함량 측정

비교예 및 실시예들에 따른 일정량의 시료(약 2g)를 각각 20mL 밀봉 바이알에 밀봉시킨 후, HS(Head Space)장비로 180℃에서 30분간 가열한 후 발생한 가스를 자동으로 GC/MS(Gas chromatography-Mass Spectrometer) 장비로 보내었다. 이후, 각 성분을 캐필러리 컬럼으로 분리한 후 정성분석하고, 표준물질(Benzothiazole)을 사용하여 시료 내 각 성분의 함량을 대체 정량 분석하였다.

3. 폴리아릴렌 설파이드 내에 포함된 잔류 수분 함량 측정

20 Karl Fischer Titrator 장치를 사용하여 일정량의 시료를 녹는 온도인

280℃로 가열하고, 기화된 수분을 질소 가스를 이용하여 Karl Fischer 용액에 포집한 후 전위차를 이용하여 수분 함량을 적정하였다.

4. 용융 점도 분석

- 비교예들 및 실시예들에 따라 합성된 고분자의 물성 분석에 있어서,
5 용융점도(melt viscosity, 이하 'MV')는 회전 원판 점도계(rotating disk viscometer)로 300℃에서 측정하였다. Frequency sweep 방법으로 측정함에 있어, angular frequency를 0.6부터 500 rad/s까지 측정하였고, 1.84 rad/s에서의 점도를 용융점도(M.V.)로 정의하였다. 측정 값은 표 3에 나타낸 바와 같다.

10 5. 녹는점(Tm) 측정

시차주사 열량분석기(Differential Scanning Calorimeter; DSC)를 이용하여 30℃에서 320℃까지 10℃/min의 속도로 승온 후 30℃까지 냉각 후에 다시 30℃에서 320℃까지 10℃/min의 속도로 승온 하면서 녹는점을 측정하였다. 측정 값은 표 3에 나타낸 바와 같다.

15 6. 시편 표면 얼룩 평가

상기 비교예 및 실시예들의 폴리아릴렌 설파이드의 컴파운딩(유리 섬유 40wt% 포함한 컴파운딩) 후 몰드 온도 140℃에서 사출한 시편의 표면 얼룩을 육안으로 관찰하였다. 측정값은 표 3에 나타낸 바와 같다. 이때, 표면 얼룩의 육안 평가 방법은 다음과 같다.

- 20 * 얼룩 없음: 사출시편에서 표면 얼룩이 전혀 없거나, 2% 이하인 경우

* 얼룩 있음: 사출시편에서 표면 얼룩이 4% 이상인 경우

대표적으로 실시예 1 및 비교예 3에 따른 시편의 사진은 각각 도 1 및 도 2에 나타난 바와 같다.

25 7. 인장 강도 측정

ASTM D638에 기재된 방법대로 인장강도를 측정하였다. 즉, type I의 시편을 UTM(Universal testing machine, 동일시마쯔社 AG-X 10kN)을 사용하여 5mm/min의 속도로 당겼을 때의 값으로 인장강도를 측정하였다. 측정 값은 표 3에 나타낸 바와 같다.

【표 2】

	PAS의 평균 입경	PAS의 입경 표준편차
비교예 1	2 μ m	$\pm 0.4\mu$ m
비교예 2	1 μ m	$\pm 0.2\mu$ m
비교예 3	0.1mm	± 3 mm
실시예 1	4mm	± 0.5 mm
실시예 2	3mm	± 0.3 mm
실시예 3	5mm	± 0.6 mm

【표 3】

	잔류 용매 총 함량 (ppm)	M.V. (Poise)	T _m (°C)	표면의 얼룩 (140°C 몰드)	인장강도 (kgf/cm ²)
비교예 1	1610 (110)	1100	281	있음	1580
비교예 2	2000 (100)	1500	280	있음	1490
비교예 3	2210 (210)	2000	280	있음	1350
실시예 1	150 (0)	700	280	없음	1690
실시예 2	180 (0)	2000	280	없음	1670
실시예 3	200 (0)	1100	279	없음	1630
주) 상기 잔류 용매 함량에서, 괄호는 유기용매 함량을 의미함					

- 5 상기 표 2 및 표 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 실시예에서 만들어진 제품에는 잔류 용매 함량이 작을 뿐만 아니라, 특히 PAS 수지내에

유기용매가 잔류하지 않아 사출 후 시편 표면의 얼룩도 없는 것으로 확인되었다. 뿐만 아니라, 실시예 1 내지 3에 따르면 인장강도 측면에서도 높은 수준의 물성을 보유함이 분석되었다. 반면, 비교예 1 내지 3의 경우 수분함량이 많고 유기용매를 100 ppm 이상 포함하여 잔류 용매 함량이

5 많았으며, 이에 따라 표면 얼룩이 생기고 인장강도도 떨어졌다.

또한 도 1 및 도 2는 각각 실시예 및 비교예에 따른 컴파운드 시편의 표면을 나타낸 사진이다. 도 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예의 컴파운드 사출에서는 얼룩이 전혀 나타나지 않은 것을 알 수 있다. 반면, 도 2의 비교예의 시편 표면 사진에는 몇 개의 얼룩이 군데 군데

10 발견되는 것을 확인할 수 있다.

이러한 결과로부터, 비교예와 같이 유기용매가 많을 경우 유기용매가 기체화되면서 제품 내에 함유되어 위와 같은 현상을 나타내는 것으로 해석된다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

중합 직후에 2 내지 10mm의 크기를 갖는 펠렛 형태를 띄고 있으며,
전체 수지의 중량에 대해 300ppm 이하의 잔류 용매 함량을 갖는 폴리아릴렌
5 설파이드.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,
상기 잔류 용매는 물 및 유기용매를 포함하는 폴리아릴렌 설파이드.
10

【청구항 3】

제 1항에 있어서,
수 평균 분자량이 3,000 내지 1,000,000인 폴리아릴렌 설파이드.

【청구항 4】

제 3항에 있어서,
수 평균 분자량이 3,000 내지 50,000인 폴리아릴렌 설파이드.
15

【청구항 5】

제 1항에 있어서,
수평균 분자량에 대한 중량평균 분자량으로 정의되는 분산도가 2.0
내지 4.0 인 폴리아릴렌 설파이드.
20

【청구항 6】

제 1항에 있어서,
녹는점이 265 내지 320℃인 폴리아릴렌 설파이드.
25

【청구항 7】

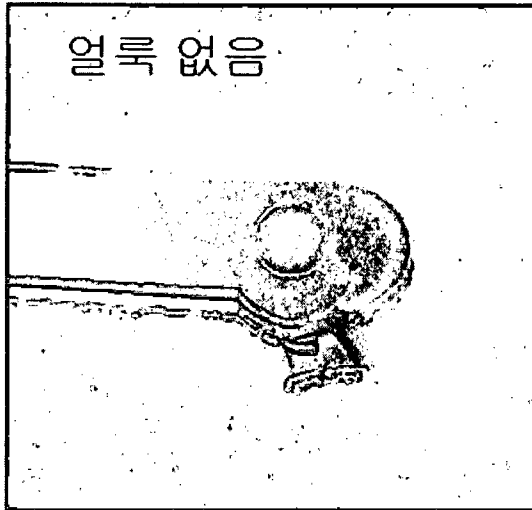
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 폴리아릴렌 설파이드를
30 성형하여 제조되는 제품.

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 제품은 성형품, 필름, 시트, 또는 섬유 형태인 제품.

【도면】

【도 1】



【도 2】

