



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 115335435 B

(45) 授权公告日 2024. 11. 05

(21) 申请号 202180022344.0

(22) 申请日 2021.03.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115335435 A

(43) 申请公布日 2022.11.11

(30) 优先权数据
2020-062690 2020.03.31 JP
2020-093134 2020.05.28 JP
2020-184948 2020.11.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.09.19

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/011688 2021.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/200332 JA 2021.10.07

(73) 专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 熊谷尚人 中岛秀幸 吉田智哉
东原武志

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

专利代理师 李渊茹 段承恩

(51) Int.Cl.
C08G 75/0281 (2006.01)
C08G 75/0209 (2006.01)
C08G 75/0231 (2006.01)
C08G 75/0259 (2006.01)
C08G 75/0286 (2006.01)

(56) 对比文件
JP H06248079 A, 1994.09.06

审查员 郑凯

权利要求书1页 说明书27页

(54) 发明名称

聚芳撑硫醚及其制造方法

(57) 摘要

一种聚芳撑硫醚的制造方法,是将至少包含硫化剂、二卤代芳香族化合物、和有机极性溶剂的混合物加热使其反应而制造聚芳撑硫醚的方法,其中,在生成聚芳撑硫醚的反应结束后进行以下工序1、工序2、工序3和工序4。工序1:从反应结束时获得的反应混合物中蒸馏除去有机极性溶剂而获得包含聚芳撑硫醚的固体成分的工序。工序2:在工序1之后,将包含聚芳撑硫醚的固体成分用水洗涤的工序。工序3:在工序2之后,将聚芳撑硫醚用有机溶剂洗涤,使聚芳撑硫醚中的氯仿提取成分量为1.7重量%以下的工序。工序4:在工序3之后,一边以相对于每1kg聚芳撑硫醚为0.2L/分钟以上的流量使非活性气体流动一边进行加热,从而蒸馏除去在工序3中使用的有机溶剂的工序。提供成型加工时的模具污染少、熔融流动性优异、并且与偶联剂的反应性高的聚芳撑

硫醚及其制造方法。

1. 一种聚芳撑硫醚的制造方法,是将至少包含硫化剂、二卤代芳香族化合物、和有机极性溶剂的混合物加热使其反应来制造聚芳撑硫醚的方法,其中,在生成聚芳撑硫醚的反应结束后进行以下工序1、工序2、工序3和工序4,

工序1:从反应结束时获得的反应混合物中蒸馏除去有机极性溶剂,从而获得包含聚芳撑硫醚的固体成分的工序,

工序2:在工序1之后,将包含聚芳撑硫醚的固体成分用水洗涤的工序,

工序3:在工序2之后,将聚芳撑硫醚用有机溶剂洗涤,使聚芳撑硫醚中的氯仿提取成分量为1.7重量%以下的工序,

工序4:在工序3之后,一边以相对于每1kg聚芳撑硫醚为0.2L/分钟以上的流量使非活性气体流动,一边进行加热,从而蒸馏除去在工序3中使用的有机溶剂的工序。

2. 根据权利要求1所述的聚芳撑硫醚的制造方法,在工序1中,蒸馏除去有机极性溶剂的温度为200℃以上且250℃以下。

3. 根据权利要求1或2所述的聚芳撑硫醚的制造方法,在工序3中,用有机溶剂洗涤前的聚芳撑硫醚的水分含量为30重量%以下。

4. 根据权利要求1或2所述的聚芳撑硫醚的制造方法,在工序3中,用有机溶剂洗涤前的聚芳撑硫醚的比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

5. 根据权利要求1或2所述的聚芳撑硫醚的制造方法,在工序4中,蒸馏除去有机溶剂的温度为70℃以上且250℃以下。

6. 根据权利要求1或2所述的聚芳撑硫醚的制造方法,在工序4中,蒸馏除去有机溶剂的时间为0.1小时以上且50小时以下。

7. 一种聚芳撑硫醚,是用权利要求1所述的制造方法制造的,是在将分子量分布曲线中的分子量100~10,000的累积积分值设为100时,分子量4,000的累积积分值为48以上且53以下的聚芳撑硫醚,在将聚芳撑硫醚的熔体流动速率设为MFR1、且将以重量比100:1将聚芳撑硫醚与环氧硅烷偶联剂混合并在315.5℃加热5分钟后的熔体流动速率设为MFR2的情况下,由MFR2/MFR1表示的变化率为0.085以下,

并且,所述聚芳撑硫醚中的氯仿提取成分量为1.7重量%以下。

8. 根据权利要求7所述的聚芳撑硫醚,聚芳撑硫醚具有粒子形状,该聚芳撑硫醚粒子的中值粒径D50为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $400\mu\text{m}$ 以下。

聚芳撑硫醚及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明提供成型加工时的模具污染少、熔融流动性优异、并且与偶联剂的反应性高的聚芳撑硫醚及其制造方法。

背景技术

[0002] 以聚苯硫醚为代表的聚芳撑硫醚(以下,有时也简写为PAS)为耐热性、耐化学药品性、阻燃性、电性质、机械性质优异的工程塑料,被广泛利用于纤维、膜、注射成型用和挤出成型用。

[0003] 该聚芳撑硫醚树脂为具有如上述那样的优异性质的树脂,但已知在成型加工时使其加热熔融时产生起因于低聚物成分的气体的课题。其中,挥发性比较低(沸点高)的低聚物成分可观察到通过加热而一旦气化后就附着于模具而堆积,成为模具污垢的倾向,并被指出由于该影响而需要定期的模具的维护这样的问题、在投影仪、车的车灯反射器等在高温下使用的用途中使存在于周围的透镜零件模糊这样的问题。因此,为了解决该课题,长年进行通过除去聚芳撑硫醚树脂中的低聚物成分、从而用于减少加热时产生的气体量的技术开发。

[0004] 作为PAS的低气体化的方法,已知例如,使二卤代芳香族化合物和碱金属硫化物在有机极性溶剂中反应后将反应混合物固液分离,将回收的固体成分进行溶剂洗涤而获得PAS的方法。(参照例如专利文献1。)。根据该方法,可以将溶解于溶剂的低聚物成分高效率地除去,可以获得减少了气体量的PAS。

[0005] 此外,已知通过使二卤代芳香族化合物和碱金属硫化物在有机极性溶剂中反应后,在PAS粒子析出前在体系内注水后缓慢冷却从而使PAS粒径大幅生长,用筛孔100~200 μ m左右的筛子筛分,将所得的PAS按照有机溶剂、水的顺序洗涤并进行干燥而获得PAS的方法(淬火法)。(参照例如专利文献2。)。通过该方法,也可以将溶解于溶剂的低聚物成分高效率地除去,可以获得减少了气体量的PAS。

[0006] 此外,已知通过使二卤代芳香族化合物和碱金属硫化物在有机极性溶剂中反应后,将高温状态的反应体系闪蒸到常压或减压下的容器而回收PAS,进行水洗和干燥的方法(闪蒸法)而一旦获得了PAS后,将所得的PAS在非活性气体气氛下加热到220℃进行处理从而获得减少了气体量的PAS的方法(熟化法)(参照例如专利文献3。))。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开昭62-232437号公报(专利权利要求书)

[0010] 专利文献2:日本特开昭61-255933号公报(专利权利要求书)

[0011] 专利文献3:日本特开平7-233256号公报(专利权利要求书)

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 然而,对于专利文献1的方法,具有下述特征:虽然可以除去挥发性比较低(沸点高)的低聚物成分,可以实现模具污染的减少,但是为了除去通过反应而副生的水溶性物质而在溶剂洗涤后需要水洗工序,在该水洗工序中产生的滤液中混入蒸发潜热大的水、水溶性物质和有机极性溶剂全部。该滤液无论是废弃,还是回收有机极性溶剂,都花费很大的成本,因此具有在工业上制造PAS时过度花费成本这样的课题。

[0014] 此外,对于专利文献2的方法,与专利文献1的方法同样地可以实现模具污染的减少,使用筛子筛分时可以在不使用水的情况下除去水溶性物质和低聚物成分,因此与专利文献1的方法相比是可以降低有机极性溶剂的回收成本的方法,但作为PAS的制造成本,仍然比较高,要求进一步低成本化。进一步对于专利文献2的方法,可观察到所得的PAS粒子成为多孔质的特征,具有连不对应于模具污染的原因物质的低聚物成分都被过度洗涤除去的倾向。也具有由于该影响而易于获得熔融流动性低、成型加工性降低了的PAS这样的课题,要求改善。

[0015] 此外,专利文献3的方法由于在进行了聚合反应物的闪蒸操作时可以回收有机极性溶剂,因此是溶剂的回收成本小,可以以低成本制造PAS的方法,但由于用于低气体化的处理为在非活性气体气氛下进行热处理的程度,因此虽然可以除去挥发性高的低聚物成分,但是关于在PAS的成型加工时附着/堆积于模具那样的挥发性比较低(沸点高)的低聚物成分,几乎不能除去,所得的PAS成为模具污染多的物质,要求改善。

[0016] 因此,本发明的课题是改良这样的现有技术的课题,以低成本制造成型加工时的模具污染少、熔融流动性优异、并且与偶联剂的反应性高的PAS。

[0017] 用于解决课题的方法

[0018] 为了解决上述课题,本发明的PAS的制造方法具有以下构成。即,

[0019] 一种聚芳撑硫醚的制造方法,是将至少包含硫化剂、二卤代芳香族化合物、和有机极性溶剂的混合物加热使其反应来制造聚芳撑硫醚的方法,其中,在生成聚芳撑硫醚的反应结束后进行以下工序1、工序2、工序3和工序4。

[0020] 工序1:从反应结束时获得的反应混合物中蒸馏除去有机极性溶剂,从而获得包含聚芳撑硫醚的固体成分的工序。

[0021] 工序2:在工序1之后,将包含聚芳撑硫醚的固体成分用水洗涤的工序。

[0022] 工序3:在工序2之后,将聚芳撑硫醚用有机溶剂洗涤,使聚芳撑硫醚中的氯仿提取成分量为1.7重量%以下的工序。

[0023] 工序4:在工序3之后,一边以相对于每1kg聚芳撑硫醚为0.2L/分钟以上的流量使非活性气体流动一边进行加热,从而蒸馏除去在工序3中使用的有机溶剂的工序。

[0024] 本发明的PAS具有以下构成。即,

[0025] 一种聚芳撑硫醚,是在将分子量分布曲线中的分子量100~10,000的累积积分值设为100时,分子量4,000的累积积分值为48以上且53以下的聚芳撑硫醚,在将聚芳撑硫醚的熔体流动速率设为MFR1、且将以重量比100:1将聚芳撑硫醚与环氧硅烷偶联剂混合并在315.5℃加热5分钟后的熔体流动速率设为MFR2的情况下,由MFR2/MFR1表示的变化率为0.085以下。

[0026] 本发明的PAS的制造方法优选在工序1中,蒸馏除去有机极性溶剂的温度为200℃以上且250℃以下。

[0027] 本发明的PAS的制造方法优选在工序3中,用有机溶剂洗涤前的聚芳撑硫醚的水分含量为30重量%以下。

[0028] 本发明的PAS的制造方法优选在工序3中,用有机溶剂洗涤前的聚芳撑硫醚的比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0029] 本发明的PAS的制造方法优选在工序4中,蒸馏除去有机溶剂的温度为 70°C 以上且 250°C 以下。

[0030] 本发明的PAS的制造方法优选在工序4中,蒸馏除去有机溶剂的时间为0.1小时以上且50小时以下。

[0031] 本发明的PAS优选聚芳撑硫醚具有粒子形状,该聚芳撑硫醚粒子的中值粒径D50为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $400\mu\text{m}$ 以下。

[0032] 发明的效果

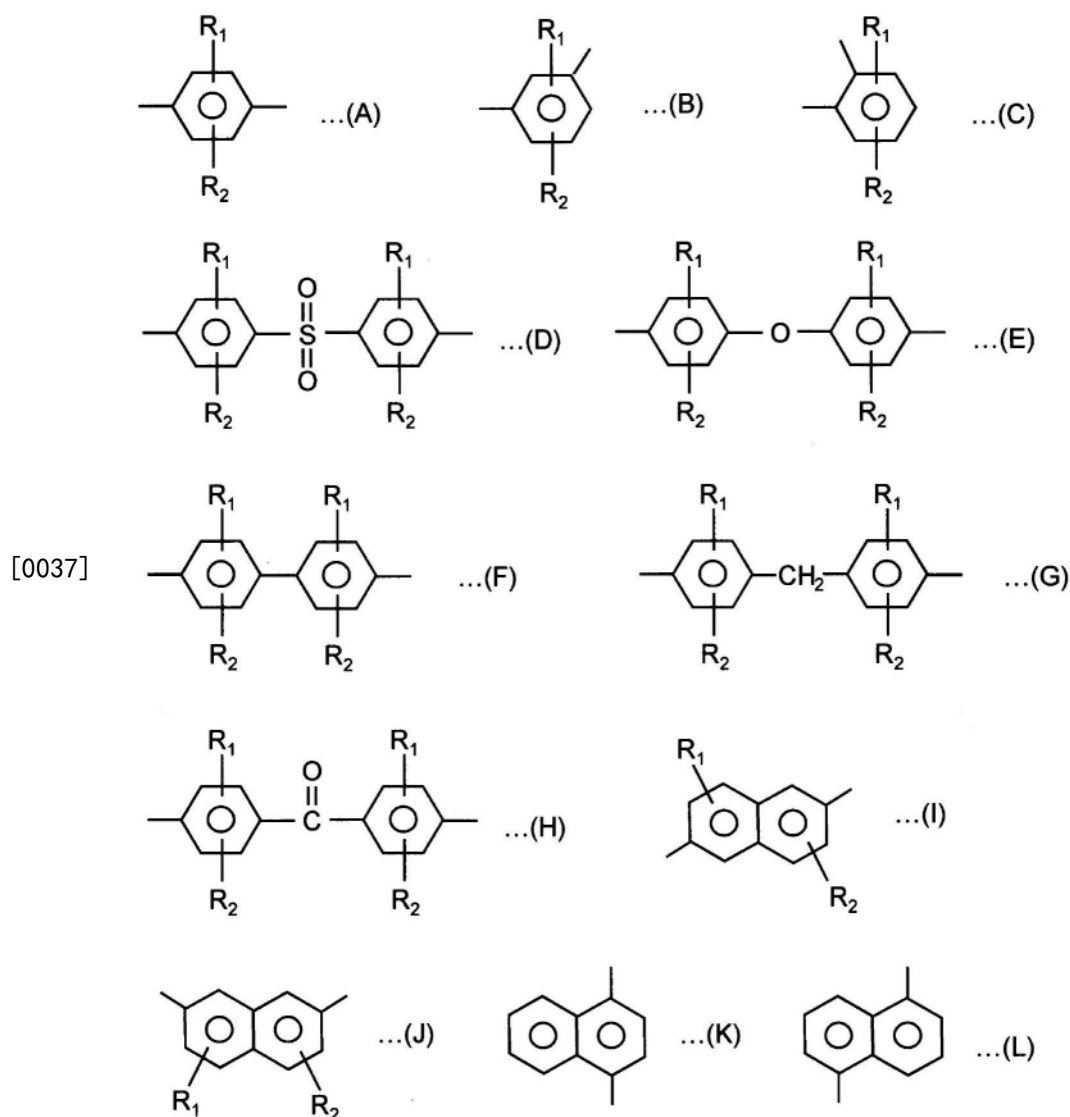
[0033] 根据本发明的方法,可以通过便宜的制造成本并且能够大量生产的方法而制造树脂的成型加工时的模具污染少、熔融流动性优异、并且与偶联剂的反应性高的PAS。

具体实施方式

[0034] 以下说明本发明的实施方式。

[0035] (1) 聚芳撑硫醚

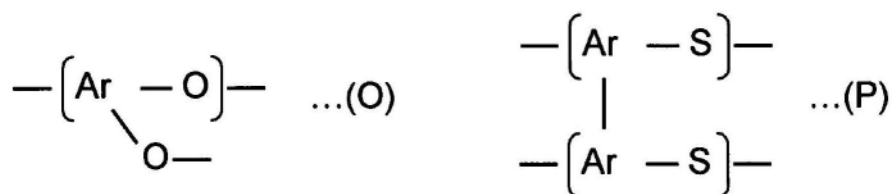
[0036] 本发明中的所谓聚芳撑硫醚,是以式-(Ar-S)-的重复单元作为主要构成单元的均聚物或共聚物。作为Ar,有下述式(A)~式(L)等所示的单元等,但特别优选式(A)。



[0038] (R_1 、 R_2 为选自氢原子、烷基、烷氧基、卤基中的取代基, R_1 与 R_2 可以相同也可以不同)。只要以该重复单元作为主要构成单元, 就可以包含下述式 (M) ~ 式 (P) 等所示的少量的支链单元或交联单元。这些支链单元或交联单元的共聚量优选相对于每1摩尔 - (Ar-S) - 单元为0摩尔%以上且1摩尔%以下的范围。

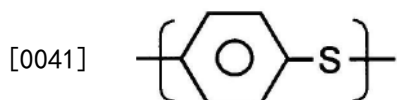


[0039]



[0040] 此外, 本发明中的PAS可以为包含上述重复单元的无规共聚物、嵌段共聚物和它们的混合物。作为它们的代表性物质, 可举出聚苯硫醚、聚苯硫醚砜、聚苯硫醚酮、它们的无规共聚物、嵌段共聚物和它们的混合物等。作为特别优选的PAS, 可举出含有90摩尔%以上的

下述式所示的对亚苯基单元作为聚合物的主要构成单元的聚苯硫醚、聚苯硫醚砜、聚苯硫醚酮。

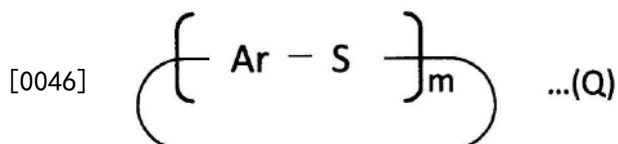


[0042] 对这些PAS的分子量没有特别限制,但作为一般的PAS的重均分子量 M_w ,可以例示5,000~1,000,000,可以例示优选为7,500~500,000,更优选为10,000~100,000。另外,本发明中的PAS的分子量测定通过作为尺寸排阻色谱(SEC)的一种的凝胶渗透色谱(GPC)而实施。此外,关于已知与重均分子量 M_w 相关的熔融粘度,根据上述优选的 M_w ,可以例示0.1~1,000Pa·s(300℃,剪切速度1,000/秒)的范围,可以例示优选为0.1~500Pa·s的范围。分子量、熔融粘度在上述优选的范围的PAS具有成型加工性优异、在大量用途中优选使用的倾向。

[0043] (2) 氯仿提取成分

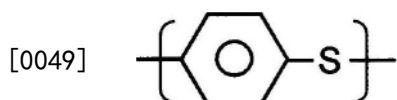
[0044] 本发明中的所谓氯仿提取成分,主要是包含于PAS的低聚物成分,是包含环式PAS和线型PAS低聚物的成分。另外,对这些成分的比率没有特别限制。

[0045] 这里,所谓环式PAS,是以式-(Ar-S)-的重复单元作为主要构成单元的环式化合物,优选为含有该重复单元80摩尔%以上的如下述通式(Q)那样的化合物。



[0047] 这里作为Ar,与上述PAS的情况同样地,可以例示由上述式(A)~式(L)等所示的单元,其中特别优选为式(A)。

[0048] 另外,在环式PAS中可以无规地包含上述式(A)~式(L)等重复单元,可以以嵌段包含,也可以为它们的混合物中的任一者。作为它们的代表性物质,可以例示环式聚苯硫醚、环式聚苯硫醚砜、环式聚苯硫醚酮、包含它们的环式无规共聚物、环式嵌段共聚物和它们的混合物等。作为特别优选的环式PAS,可举出含有80摩尔%以上、特别是90摩尔%以上的下述式所示的对苯硫醚单元作为主要构成单元的环式聚苯硫醚(以下,有时也简称为环式PPS)。



[0050] 对环式PAS的上述(Q)式中的重复数 m 没有特别限制,但可以例示2~50作为优选的范围,可以例示3~40作为更优选的范围,可以例示4~30作为进一步优选的范围。此外,环式PAS可以为具有单一重复数的单独化合物、具有不同重复数的环式PAS的混合物中的任一者,但往往获得具有不同重复数的环式PAS的混合物。

[0051] 此外,所谓线型PAS低聚物,是以式-(Ar-S)-的重复单元作为主要构成单元的直链状低聚物,Ar与在上述(1)聚芳撑硫醚项中显示的结构同样。对线型PAS低聚物的主要构成单元的重复数没有限制,但作为被氯仿提取的成分,可以例示重复数2~20作为优选的范围,可以例示重复数2~10作为更优选的范围。此外,线型PAS低聚物可以为具有单一重复数

的单独化合物、具有不同重复数的线型PAS低聚物的混合物中的任一者,往往获得具有不同重复数的线型PAS低聚物的混合物。

[0052] 在本发明中,通过减少在成型加工时附着/堆积于模具那样的挥发性比较低(沸点高)的低聚物成分,从而获得模具污染少的PAS是目的,但确认到这样的低聚物成分与氯仿提取成分几乎相等。因此,在本发明中除去而减少PAS中的氯仿提取成分是很重要的。该PAS中的氯仿提取成分越少,则成型加工时的模具污染越减少,如果将PAS中的氯仿提取成分量减少直到1.7重量%以下,则确认了成型加工时的模具污染有改善倾向。因此在本发明中,在后述工序3中,需要将PAS用有机溶剂洗涤,将PAS中的氯仿提取成分量减少到1.7重量%以下。另外,作为PAS中的氯仿提取成分量的下限,从减少模具污染的观点考虑越少越优选,因此最优选为氯仿提取成分在PAS中完全不包含的0重量%。另一方面,作为上限,优选为1.2重量%以下,更优选为1.0重量%以下。如果PAS中的氯仿提取成分量为上述优选的范围,则具有将PAS进行成型加工时的模具污染更明确地被改善的倾向。

[0053] 这里,关于本发明中的PAS中的氯仿提取成分量,量取PAS 10g并用氯仿100g进行3小时索氏提取,测定从该提取液蒸馏除去氯仿后获得的成分的重量,以相对于加入聚合物重量的比例算出。

[0054] 另外,在本发明中,关于PAS中的氯仿提取成分量,虽然描述了从使PAS成型加工时的模具污染少的观点考虑越少越优选,但已知通过PAS中的氯仿提取成分存在于各种树脂中从而显示使熔融时的熔融粘度降低的良流动化效果,因此在重视该效果的情况下,有时也容许某种程度的量的氯仿提取成分包含在PAS中。此外,关于环式PAS,已知基于由于为该环状而产生的特性的向高功能材料、功能材料的应用开展可能性,例如作为具有包含能力的化合物的特性,作为用于合成高分子量直链状高分子的有效的单体而己知各种各样的有效利用方法,通过本发明而从PAS除去/回收了的氯仿提取成分不仅能够作为废物而废弃,而且也能够根据需要分离回收环式PAS而在其它用途中有效利用,因此在这方面本发明可以说是在工业上优选的方法。

[0055] (3) 硫化剂

[0056] 在本发明中使用的所谓硫化剂,只要是可以向二卤代芳香族化合物中导入硫键的物质即可,可举出例如碱金属硫化物、碱金属氢硫化物。作为碱金属硫化物的具体例,可举出例如硫化钠、硫化钾、硫化锂、硫化铷、硫化铯等,其中优选使用硫化钠。这些碱金属硫化物可以作为水合物或水性混合物、或以无水物的形式使用。

[0057] 作为碱金属氢硫化物的具体例,可举出例如氢硫化钠、氢硫化钾、氢硫化锂、氢硫化铷、氢硫化铯等,其中优选使用氢硫化钠。这些碱金属氢硫化物可以作为水合物或水性混合物、或以无水物的形式使用。

[0058] 也能够与硫化剂一起并用碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物。作为碱金属氢氧化物的具体例,可举出例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铷、氢氧化铯等,作为碱土金属氢氧化物的具体例,可举出例如氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡等,其中优选使用氢氧化钠。

[0059] 在使用碱金属氢硫化物作为硫化剂的情况下,特别优选同时使用碱金属氢氧化物,但其使用量相对于碱金属氢硫化物1摩尔,可以例示0.95摩尔以上且1.20摩尔以下作为优选的范围,可以例示1.00摩尔以上且1.15摩尔以下作为更优选的范围,可以例示1.005摩

尔以上且1.100摩尔以下作为进一步优选的范围。另外,硫化剂在任一时机导入体系内都没有问题,但优选在进行后述脱水操作前导入。

[0060] (4) 二卤代芳香族化合物

[0061] 在本发明中使用的所谓二卤代芳香族化合物,是具有芳香环、并且在1分子中具有2个卤原子、并且分子量为1,000以下的化合物。作为具体例,可举出对二氯苯、间二氯苯、邻二氯苯、对二溴苯、间二溴苯、邻二溴苯、1-溴-4-氯苯、1-溴-3-氯苯等二卤代苯、和1-甲氧基-2,5-二氯苯、1-甲基-2,5-二氯苯、1,4-二甲基-2,5-二氯苯、1,3-二甲基-2,5-二氯苯、3,5-二氯苯甲酸等也包含除卤素以外的取代基的二卤代苯、和1,4-二氯萘、1,5-二氯萘、4,4'-二氯联苯、4,4'-二氯二苯基醚、4,4'-二氯二苯基砜、4,4'-二氯二苯基酮等二卤代芳香族化合物等,其中,优选为使以对二氯苯为代表的对二卤代苯为主成分的二卤代芳香族化合物。特别优选为包含对二氯苯80~100摩尔%的物质,进一步优选为包含对二氯苯90~100摩尔%的物质。此外,为了制造PAS共聚物,也能够组合使用2种以上二卤代芳香族化合物。

[0062] 二卤代芳香族化合物的使用量可以例示相对于硫化剂的每1摩尔硫优选为0.1摩尔以上且3摩尔以下,更优选为0.5摩尔以上且2摩尔以下,进一步优选为0.9摩尔以上且1.2摩尔以下。如果二卤代芳香族化合物的使用量为上述优选的范围,则易于将PAS的分子量控制在本发明的优选的区域,并且,可以获得PAS中的氯仿提取成分量少的PAS。

[0063] 另外,二卤代芳香族化合物在任一时机导入体系内都没有问题,但优选在进行了后述脱水操作后导入。此外,作为加入方法,不仅能够采用一并加入全部量的方法,而且也能够采用阶段性地导入的方法等。

[0064] (5) 有机极性溶剂

[0065] 在本发明中使用有机极性溶剂作为反应溶剂,其中优选使用反应的稳定性高的有机酰胺溶剂。作为具体例,可举出以N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-环己基-2-吡咯烷酮等N-烷基吡咯烷酮类、N-甲基-ε-己内酰胺等己内酰胺类、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、六甲基磷酰三胺、二甲基砜、四亚甲基亚砜等为代表的非质子有机溶剂等,进一步,也可以使用它们的混合物等,其中优选使用N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0066] 关于本发明中的有机极性溶剂的使用量,反应体系的有机极性溶剂量可以例示相对于硫化剂的每1摩尔硫为0.5摩尔以上且10摩尔以下作为优选的范围,可以例示2摩尔以上且8摩尔以下作为更优选的范围。如果有机极性溶剂量为上述优选的范围,则具有难以发生不优选的反应、聚合度易于升高的倾向。这里反应体系的有机极性溶剂量是从导入反应体系内的有机极性溶剂量减去被除去到反应体系外的有机极性溶剂量而得的量。另外,有机极性溶剂在任一时机导入到体系内都没有问题,但在进行了后述脱水操作的情况下具有有机极性溶剂的一部分向体系外飞散的倾向,因此优选采用在脱水操作前,预先导入脱水所需要的最小限度的量,在脱水操作完成后以成为上述优选的使用量的方式通过追加而导入的方法。

[0067] (6) 水

[0068] 本发明中的水是指在原料加入时直接添加的水、加入了的硫化剂、二卤代芳香族化合物、有机极性溶剂所附带而被导入的水、在反应的过程中生成的水等,在反应开始时

在体系内存在的水分量作为从上述合计减去了通过脱水操作而蒸馏除去到体系外的水而得的水分量而定义。本发明中的水的存在具有提高硫化剂在有机极性溶剂中的溶解性而有助于反应促进的效果,另一方面关于过剩的水分,具有使硫化剂的亲核性降低而反应延迟、或使体系内压力升高的影响,因此在体系内存在的水分量控制在优选的范围是重要的。

[0069] 关于在反应开始时在体系内存在的水分量的优选的范围,作为下限,相对于硫化剂的每1摩尔硫越接近于0摩尔越优选,但作为为了实施本发明的实质性下限,可以例示相对于硫化剂的每1摩尔硫为0.01摩尔以上。此外,作为上限,可以例示优选为2.5摩尔以下,更优选为2.0摩尔以下。如果反应开始时的水分量为上述优选的范围,则具有反应速度快、可以抑制副生成物的倾向。进一步具有能够抑制体系内的压力升高、与高耐压设备的导入有关的成本也可以减少的倾向。

[0070] 在本发明中,在反应开始时的水分量超过上述优选的水分量的情况下,能够进行通过脱水操作而减少反应体系内的水分量的操作,来调整水分量。对进行脱水操作的方法没有特别限制,关于加入的原料,预先进行脱水的方法;对未添加硫化剂、二卤代芳香族化合物、有机极性溶剂中的任1种、或2种以上成分的状态的混合物进行脱水的方法;在调制包含硫化剂、二卤代芳香族化合物、有机极性溶剂的混合物后进行脱水的方法等任一方法都可以采用,但从精密地控制通过加热而易于飞散的二卤代芳香族化合物的使用量的观点考虑,优选采用对未添加二卤代芳香族化合物的状态混合物进行脱水操作的方法。此时,将混合物加热的温度由于也根据所使用的硫化剂与有机极性溶剂的组合、以及与水分的比率等变化而多种多样地变化,因此不能明确地指定,但作为下限,可以例示150℃以上,可以例示优选为160℃以上,更优选为170℃以上。此外,作为上限,可以例示250℃以下,可以例示优选230℃以下。如果进行脱水时的加热温度为上述优选的范围,则可以抑制加入的硫化剂作为硫化氢而飞散到体系外,同时有效率地进行脱水。此外,关于进行脱水时的压力条件,也没有特别限制,常压、减压、加压中的任一条件都可以采用,但为了更高效地蒸馏除去水分,优选为常压或减压下。这里所谓常压,是大气的标准状态附近的压力,是在约25℃附近的温度,以绝对压力计为101kPa附近的大气压条件。此外,体系内气氛期望为非氧化性条件,优选为氮气、氦气、和氩气等非活性气体气氛,特别是,从经济性和操作的容易性的观点考虑,更优选为氮气气氛下。

[0071] (7) 聚芳撑硫醚的制造方法

[0072] 在本发明中,将至少包含硫化剂、二卤代芳香族化合物、和有机极性溶剂的混合物加热使其反应而生成PAS,在生成该PAS的反应结束后进行以下工序1、工序2、工序3和工序4而获得PAS。

[0073] 工序1:从反应结束时获得的反应混合物中蒸馏除去有机极性溶剂,从而获得包含PAS的固体成分的工序。

[0074] 工序2:在工序1之后,将包含PAS的固体成分用水洗涤的工序。

[0075] 工序3:在工序2之后,将PAS用有机溶剂洗涤,使PAS中的氯仿提取成分量为1.7重量%以下的工序。

[0076] 工序4:在工序3之后,一边以相对于每1kgPAS为0.2L/分钟以上的流量使非活性气体流动一边进行加热,从而蒸馏除去在工序3中使用的有机溶剂的工序。

[0077] 以下,对它们的详细内容进行说明。

[0078] (7-1)PAS的生成

[0079] 在本发明中,将至少包含硫化剂、二卤代芳香族化合物、和有机极性溶剂的混合物加热使其反应而生成PAS。

[0080] 在本发明中,将混合物加热使其反应的温度由于依赖于所使用的原料的种类、量,因此不能笼统地规定,但作为下限,可以例示120℃以上,可以例示优选为180℃以上,更优选为220℃以上,进一步优选为240℃以上。另一方面,作为上限,可以例示350℃以下,可以例示优选为320℃以下的范围,更优选为310℃以下的范围,进一步优选为300℃以下的范围。如果将混合物加热使其反应的温度为上述优选的范围,则可以更高效地获得显示正常的物性的PAS。

[0081] 这里,在将混合物加热使其反应的温度超过混合物的常压下的回流温度的情况下,作为在那样的温度下加热的方法,可以例示例如,在超过常压的压力下将混合物加热的方法;在耐压性容器中加入混合物,密闭而加热的方法。另外,所谓常压,是大气的标准状态附近的压力,所谓大气的标准状态,是在约25℃的温度,以绝对压力计为101kPa附近的大气压条件。此外,所谓回流温度,是混合物的液体成分反复沸腾和冷凝的状态的温度。此外,本发明中的反应可以为在一定的温度下进行的反应、阶段性地升高温度的多阶段反应、或连续地使温度变化的形式的反应中的任一者。

[0082] 此外,将混合物加热使其反应的时间也依赖于所使用的原料的种类、量或反应温度,因此不能笼统地规定,但作为下限,可以例示优选为0.5小时以上,更优选为1小时以上。此外,作为上限,可以例示优选为20小时以内,更优选为10小时以内。如果将混合物加热使其反应的时间为上述优选的范围,则可以将原料充分地反应消耗,可以在更短时间内高效率地进行PAS的制造。

[0083] 此外,反应体系内的压力由于也根据构成混合物的原料、组成、反应温度、和反应的进行程度变化而变化,因此不能唯一地规定,但在本发明实施的优选的方式中,关于本发明的反应温度下的压力,作为下限,以表压计可以例示优选0.25MPa以上,更优选0.3MPa以上。此外,作为上限,可以例示优选为5MPa以下,更优选为3MPa以下,进一步优选为2MPa以下。如果反应体系内的压力为上述优选的范围,则具有作为原料的硫化剂与二卤代芳香族化合物迅速地反应消耗的倾向,此外,具有易于避免使用昂贵的耐压设备的倾向。这里,为了使反应体系内的压力为上述优选的范围,可以在反应开始前、反应中等随意的阶段,优选在开始反应前,通过非活性气体将反应体系内加压。另外,这里所谓表压,是以大气压作为基准的相对压力,与从绝对压力减去了大气压而得的压力差意思相同。

[0084] 在本发明中,为了生成PAS,将至少包含硫化剂、二卤代芳香族化合物、和有机极性溶剂的混合物加热使其反应,在该反应结束后,接着实施工序1。本发明中的所谓“反应结束”,是指反应直到加入的二卤代芳香族化合物的转化率变为97%以上为止的状态。通过使二卤代芳香族化合物反应直到这样的转化率后,接着,实施后述工序1,从而可以减少所得的PAS中的氯仿提取分量。另外,在本发明中在二卤代芳香族化合物的转化率变为97%以上的时刻视为反应结束了,但也优选采用进一步继续反应而更加提高二卤代芳香族化合物的转化率的方法。在该情况下,作为反应中的二卤代芳香族化合物的转化率的更优选的范围,作为下限,可以例示更优选为98%以上,进一步优选为98.5%以上。另一方面,关于上限,为了下述计算式的方便,有时也超过100%,由于根据所使用的二卤代芳香族化合物的

量变化而变化,因此不能笼统地规定,但所使用的二卤代芳香族化合物全部转化了的情况下的转化率可以说是优选的上限。在二卤代芳香族化合物的转化率在上述优选的范围的情况下,具有所得的PAS中的氯仿提取分量更加减少的倾向。另外,在本发明中,通过气相色谱而估计反应液中的二卤代芳香族化合物的残存量,由与加入的硫化剂、或加入的二卤代芳香族化合物的量的比例算出二卤代芳香族化合物的转化率。计算式如下所述。

[0085] (a) 相对于硫化剂以摩尔比计过剩地使用二卤代芳香族化合物的情况

[0086] 二卤代芳香族化合物的转化率(%) = [加入了的二卤代芳香族化合物的量(摩尔) - 二卤代芳香族化合物的残存量(摩尔)] / 加入了的硫化剂的量(摩尔) × 100

[0087] (b) 除上述(a)以外的情况

[0088] 二卤代芳香族化合物的转化率(%) = [加入了的二卤代芳香族化合物的量(摩尔) - 二卤代芳香族化合物的残存量(摩尔)] / 加入了的二卤代芳香族化合物的量(摩尔) × 100

[0089] 这里,所谓加入了的硫化剂的量,是指在反应的开始时刻在体系内存在的硫化剂的量,在反应开始前通过脱水操作而一部分硫化剂作为硫化氢而被除去到体系外的情况下,在考虑飞散了的硫化氢的摩尔数的基础上,估计在反应的开始时刻在体系内存在的硫化剂的量。

[0090] 此外,所谓加入了的二卤代芳香族化合物的量,是指在反应的开始时刻在体系内存在的二卤代芳香族化合物的量,在反应开始前通过脱水操作而一部分二卤代芳香族化合物被除去到体系外的情况下,在考虑飞散了的摩尔数的基础上,估计在反应的开始时刻在体系内存在的二卤代芳香族化合物的量。

[0091] (7-2) 工序1

[0092] 本发明中的工序1是从通过生成PAS的反应而获得的反应混合物中蒸馏除去有机极性溶剂,从而获得包含PAS的固体成分的工序。在通过该操作而获得的固体物质中,不仅包含PAS而且也包含副生盐、未反应的硫化剂等水溶性物质。通过该操作,具有可以简便地回收有机极性溶剂,可以抑制制造PAS所花费的成本的倾向。

[0093] 对从反应混合物中蒸馏除去有机极性溶剂而获得包含PAS的固体成分的方法没有特别限制,可以例示例如,通过将所得的反应混合物加热到有机极性溶剂的沸点以上从而蒸馏除去有机极性溶剂的方法;使用在容器下部具备取出口的耐压反应器在密闭状态下进行反应混合物的加热,将反应混合物从被加热到常压下的沸点以上的状态打开容器下部的取出口而在常压或减压气氛中取出反应混合物,从而使有机极性溶剂瞬时气化而蒸馏除去的方法(闪蒸法)等。

[0094] 在工序1中蒸馏除去有机极性溶剂的温度只要是所使用的有机极性溶剂的沸点以上,就没有特别限制,但作为下限,可以例示优选为200℃以上,更优选为220℃以上,进一步优选为超过220℃的温度。另一方面,作为上限,可以例示优选为250℃以下,更优选为240℃以下。如果在工序1中蒸馏除去有机极性溶剂的温度为上述优选的范围,则在较短时间有机极性溶剂的蒸馏除去完成,此外,具有可以防止生成的PAS的粒子彼此熔合,闪蒸后获得的固体成分不成为大块,而易于成为易于操作的粉粒状的倾向。进一步,具有所得的PAS粒子的比表面积增大的倾向,通过该效果,在后述工序3中在将PAS用有机溶剂洗涤的情况下,具有使PAS中的氯仿提取分量更易于减少的倾向。这里,在工序1中所谓蒸馏除去有机极性

溶剂的温度,不是指容器的温度,而是指内温。

[0095] 通过将上述反应混合物加热到有机极性溶剂的沸点以上从而蒸馏除去有机极性溶剂的情况下的压力条件,常压、减压、加压的任一条件都可以采用,但优选采用减压条件。在这样的优选的压力条件下,可以加快有机极性溶剂的蒸馏除去速度,此外,具有可获得与有机极性溶剂一并除去低聚物成分、其它挥发性杂质的附加效果的倾向。

[0096] 此外,在采用上述闪蒸法的情况下也对条件没有特别限制,但作为优选的条件,可以例示将通常为250℃以上、0.8MPa以上的高温高压状态的反应混合物向以50kg/hr以上且5,000kg/hr以下的流速通过调节为约290℃、5kg/cm²以上且20kg/cm²以下的高温高压蒸汽的气流中释放的方法。此时的反应混合物的供给速度优选为0.5kg/hr以上且5,000kg/hr以下的范围。对于这样的优选的方法,具有可以伴随蒸汽而高效率地除去低聚物成分、其它挥发性杂质的倾向,此外,具有闪蒸后获得的固体成分不成为大块,而易于成为易于操作的粉粒状的倾向。

[0097] 此外,在闪蒸法中取出反应混合物的容器的温度只要是所使用的有机极性溶剂的常压下的沸点以上,就没有特别限制,但作为下限,可以例示优选为200℃以上,更优选为220℃以上。另一方面,作为上限,可以例示优选为250℃以下,更优选为240℃以下。如果在闪蒸法中取出反应混合物的容器的温度为上述优选的范围,则在较短时间内有机极性溶剂的蒸馏除去完成,此外,具有可以防止生成的PAS的粒子彼此熔合,在闪蒸后获得的固体成分不成为大块,而易于成为易于操作的粉粒状的倾向。进一步,具有所得的PAS粒子的比表面积增大的倾向,通过该效果,在后述工序3中将PAS用有机溶剂洗涤的情况下,具有易于使PAS中的氯仿提取成分量进一步减少的倾向。

[0098] 如上所述,从在工序1中通过反应而获得的反应混合物中蒸馏除去有机极性溶剂而获得包含PAS的固体成分,但作为该操作的优异点,可举出可以以低成本实施有机极性溶剂的回收这点。在所得的反应混合物中,不仅包含PAS而且也包含副生盐、未反应的硫化剂等水溶性物质,因此在PAS回收的过程中实施水洗非常必要,但往往在该过程中产生的滤液中混入水、水溶性物质和有机极性溶剂全部。在从那样的滤液通过蒸馏操作等而回收有机极性溶剂的情况下,水由于为蒸发潜热大的物质,因此花费很大的成本,结果具有PAS制造成本显著增大的倾向。在本发明中,通过最初进行有机极性溶剂的回收从而可以避免上述情况,因此能够以低成本制造PAS。

[0099] (7-3) 工序2

[0100] 本发明中的工序2是在工序1之后,将包含PAS的固体成分用水洗涤,除去水溶性物质的工序。在工序1中蒸馏除去有机极性溶剂后获得的固体成分中,不仅包含PAS而且包含副生盐、未反应的硫化剂等水溶性物质,因此在接下来的工序2中进行水洗涤,从而除去这些水溶性物质。

[0101] 对将包含PAS的固体成分用水洗涤而除去水溶性物质的方法没有特别限制,可以例示例如,在包含PAS的固体成分中加入水进行了浆料化后通过过滤、离心分离等操作进行固液分离,作为固体成分而分离回收PAS,从而将水溶性物质除去到滤液侧的方法;将PAS在滤材上铺满,从其上方浇水进行冲洗的方法等。另外,在上述浆料化操作中,从有效率地除去水溶性物质的观点考虑,优选进行搅拌。

[0102] 在将包含PAS的固体成分用水洗涤而除去水溶性物质时,对水量相对于PAS量的溶

比(重量浴比)没有特别限制,但作为下限,以相对于PAS重量的浴比计,可以例示1以上,可以例示优选为2以上,更优选为3以上。另一方面,作为上限,以相对于PAS重量的浴比计可以例示100以下,可以例示优选为50以下,更优选为20以下。如果使包含PAS的固体成分用水洗涤而除去水溶性物质时的浴比为上述优选的范围,则具有可以高效率地除去水溶性物质的倾向。此外,在浆料化后通过过滤、离心分离等操作而进行固液分离的情况下,具有可以在短时间内处理的倾向。

[0103] 对将包含PAS的固体成分用水洗涤而除去水溶性物质时的温度(浆料温度)没有特别限制,作为下限,可以例示0℃以上,可以例示优选为100℃以上,更优选为150℃以上,进一步优选为170℃以上,更进一步优选为180℃以上。另一方面,作为上限,可以例示250℃以下,可以例示优选为220℃以下,更优选为200℃以下。如果使PAS用水洗涤而除去水溶性物质时的温度为上述优选的范围,则具有在装置的内压不会过度升高的情况下,对被包入到PAS的粒子内部的水溶性物质也可以高效率地提取的倾向。另外,对将温度升高到水的沸点以上的方法没有特别限制,可以例示例如,在耐压性容器中加入PAS和水进行浆料化,密闭而加热的方法。

[0104] 此外,对将包含PAS的固体成分用水洗涤而除去水溶性物质时的搅拌时间没有特别限制,作为下限,可以例示0.1分钟以上,优选为1分钟以上。此外,作为上限,可以例示3小时以下,优选为1小时以下。如果使PAS用水洗涤而除去水溶性物质时的搅拌时间为上述优选的范围,则具有可以高效率地提取包含于PAS的水溶性物质的倾向。

[0105] 此外,对将包含PAS的固体成分用水进行了浆料化后通过过滤、离心分离等操作进行固液分离时的固液分离装置内的温度也没有特别限制,作为下限,可以例示0℃以上,优选为20℃以上,更优选为50℃以上。另一方面,作为上限,可以例示100℃以下。如果固液分离装置内的温度为上述优选的范围,则可以在不受常压下的水的沸点、熔点影响的情况下,使用简便的装置进行固液分离操作。

[0106] 此外,关于将包含PAS的固体成分用水洗涤而除去水溶性物质的操作的次数也没有特别限制,在操作的次数为1次的情况下,具有来源于分离后获得的固体成分中的母液而水溶性物质易于残留的倾向,因此优选采用进行2次以上洗涤操作。通过这样进行多次洗涤操作,从而能够更进一步除去水溶性物质。

[0107] 此外,将包含PAS的固体成分用水洗涤而除去水溶性物质时的气氛在大气下实施也没有任何问题,但从防止末端基的分解、氧化的观点考虑,优选在非氧化性条件下进行。在该情况下,优选为氮气、氦气、和氩气等非活性气体气氛,特别是,从经济性和操作的容易性的观点考虑,更优选为氮气气氛下。

[0108] 此外,在将包含PAS的固体成分用水洗涤时,在所使用的水中添加酸进行洗涤的方法也具有包含于PAS的金属含量减少的倾向,优选被采用。添加的酸只要是不显示使PAS氧化/分解/劣化的作用的物质,就没有特别限制,无机酸、有机酸都可以使用。此时,优选在酸洗涤中的浆料pH小于7那样的条件下进行酸洗涤,调整选自无机酸和有机酸中的酸的种类、添加量而进行控制。作为添加的酸,可以例示例如乙酸、盐酸、稀硫酸、磷酸、硅酸、碳酸和丙基酸(プロピル酸)等,这些酸可以单独使用也可以混合使用。其中,从成本的观点考虑,优选使用乙酸、盐酸。另外,优选在添加酸而进行了水洗涤后,通过追加而实施至少1次以上通常的采用水进行的洗涤,使添加的酸在PAS中不残留。

[0109] 此外,为了抑制PAS的末端基的分解、氧化,添加酸而进行PAS的水洗涤时的气氛期望为非活性气氛下。

[0110] 此外,在工序2中,经过采用水进行的洗涤而PAS成为湿润状态,但然后也能够实施PAS的干燥。水由于为PAS中的氯仿提取成分的不良溶剂,因此在工序2中将PAS预先干燥,从而在接下来的工序3中将PAS用有机溶剂洗涤时,具有洗涤效果易于增大的倾向。另外,在工序3中使用的有机溶剂为非水溶性的情况下,具有PAS无论是干燥状态还是湿润状态洗涤效果都不变化的倾向,因此并非一定需要在工序2中进行PAS的干燥。

[0111] 在工序2中将PAS用水洗涤后进行干燥的情况下,如果干燥温度过高则具有PAS粒子彼此熔合而比表面积变小,在后述工序3中不能发挥充分的洗涤效果的倾向。因此,作为干燥温度的下限,可以例示优选为70℃以上,更优选为100℃以上,进一步优选为120℃以上。此外,作为上限,可以例示优选为170℃以下,更优选为150℃以下。如果PAS的干燥温度为上述优选的范围,则具有干燥后的PAS的比表面积变大,在后述工序3中易于充分地洗涤除去PAS中的氯仿中的提取成分的倾向。此外,具有可以在短时间内高效率地干燥的倾向。此外,干燥时的气氛期望为非氧化性条件,优选为氮气、氦气、和氩气等非活性气体气氛,特别是,从经济性和操作的容易性的观点考虑,更优选为氮气气氛下。通过在这样的气氛下将PAS干燥,从而具有可以防止由PAS的氧化引起的改性的倾向。

[0112] 此外,在工序2中将PAS用水洗涤后进行干燥的情况下,对其时间没有特别限制,但作为下限,可以例示0.5小时以上,可以例示优选为1小时以上。此外,作为上限,可以例示50小时以下,可以例示优选为20小时以下,更优选为10小时以下。如果PAS的干燥时间为上述优选的范围,则可以在工业上高效率地制造PAS。

[0113] 这里,在工序2中将PAS用水洗涤后进行干燥的情况下,对所使用的干燥机没有特别限制,可以使用一般的真空干燥机、热风干燥机,也能够使用旋转式或带搅拌叶片的加热装置、流化床干燥机等。另外,从使PAS高效率地均匀地干燥这样的观点考虑,优选使用旋转式或带搅拌叶片的加热装置进行干燥。

[0114] (7-4) 工序3

[0115] 本发明中的工序3是在工序2之后,将PAS用有机溶剂洗涤,使PAS中的氯仿提取分量为1.7重量%以下的工序。在通过本发明的优选的方法进行了PAS制造的情况下,(特别是,具有受反应时所使用的有机极性溶剂量影响的倾向,)在结束了工序2的时刻,往往PAS中的氯仿提取分量成为2.0重量%以上且5.0重量%以下。如上所述,由于确认了该PAS中的氯仿提取成分为将PAS成型加工时的模具污染的主要原因物质,因此通过实施工序3而减少PAS中的氯仿提取成分的含有率,从而能够减少成型加工时的模具污染。

[0116] 在工序3中,需要通过将PAS用有机溶剂洗涤,从而使PAS中的氯仿提取分量为1.7重量%以下。在PAS中的氯仿提取分量超过1.7重量%的情况下,未明确地改善将PAS成型加工时的模具污染,得不到本发明的效果。另外,作为PAS中的氯仿提取成分量的下限,从减少模具污染的观点考虑越少越优选,因此氯仿提取成分在PAS中完全不包含的0重量%是最优选的。另一方面,作为上限,更优选为1.2重量%以下,进一步优选为0.9重量%以下。如果PAS中的氯仿提取分量为上述优选的范围,则具有将PAS成型加工时的模具污染更明确地被改善的倾向。

[0117] 作为在工序3中PAS的洗涤所使用的有机溶剂,只要是PAS中的氯仿提取成分的溶

解性高,另一方面PAS的溶解性低,并且不显示使PAS氧化/分解/劣化的作用的物质,就没有特别限制,可以例示例如N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基咪唑啉酮等酰胺系极性溶剂、二甲亚砜、二甲基砜等亚砜/砜系溶剂、丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、苯乙酮等酮系溶剂、二甲基醚、二乙基醚、二丙基醚、四氢呋喃、二苯基醚等醚系溶剂、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂、乙腈等腈系溶剂、氯仿、二氯甲烷、三氯乙烯、二氯乙烯、1,2-二氯乙烷、四氯乙烷、氯苯、1-氯萘等卤素系溶剂、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、乙二醇、丙二醇、苯酚、甲酚、聚乙二醇等醇/酚系溶剂、正己烷、环己烷、苯、甲苯、对二甲苯等脂肪族/芳香族烃系溶剂等,其中N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、氯仿、1-氯萘、甲苯、对二甲苯由于具有PAS中的氯仿提取成分的溶解性高的倾向,因此可以优选采用,进一步,从获得容易性的观点考虑,特别优选采用往往也作为PAS的聚合溶剂而使用的N-甲基-2-吡咯烷酮。此外,这些有机溶剂可以单独使用,但也可以作为2种以上的混合溶剂而使用。

[0118] 这里,本发明中的PAS中的氯仿提取分量通过以下方法测定。首先,量取PAS 10g并用氯仿100g进行3小时索氏提取。测定从该提取液蒸馏除去了氯仿后的重量,求出相对于加入的聚合物重量的比例,作为氯仿提取分量。

[0119] 另外,本发明中的工序4是一边使非活性气体流动一边进行加热,从而蒸馏除去在工序3中使用的有机溶剂的工序,但在本发明的优选的条件下实施工序4的情况下,在该工序4的实施前后PAS中的氯仿提取分量几乎没有变化。因此,本发明中的工序3实施后的PAS中的氯仿提取分量通过工序4实施后的PAS中的氯仿提取分量进行了评价。

[0120] 此外,在工序3中,用有机溶剂洗涤前的PAS的水分含量优选为30重量%以下。水由于为PAS中的氯仿提取成分的不良溶剂,因此通过预先减少PAS的水分含量从而在将PAS用有机溶剂洗涤时具有使氯仿提取成分更易于减少的倾向。另外,在工序3中的PAS的洗涤所使用的有机溶剂为氯仿、甲苯等非水溶性的有机溶剂的情况下,与PAS的水分含量无关地具有能够获得稳定的洗涤效果的倾向,因此并非必须使PAS的水分含量为30重量%以下,但如果考虑作为从获得容易性的观点考虑特别优选的洗涤溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮为水溶性的有机溶剂这点,则预先减少PAS中的水分量可以说是更优选的方法。这里,作为用有机溶剂洗涤前的PAS的水分含量的下限,为了提高洗涤效果而越少越优选,在PAS中完全不包含水分的0重量%是最优选的。另一方面,作为上限,更优选为10重量%以下,进一步优选为5重量%以下,更进一步优选可以例示1重量%以下。在工序3中,如果用有机溶剂洗涤前的PAS的水分含量为上述优选的范围,则在将水溶性的有机溶剂用于PAS洗涤的情况下,具有使PAS中的氯仿提取分量更易于减少的倾向。另外,作为使水分含量为30重量%以下的方法,可举出如先前描述的那样,在工序2的采用水进行的洗涤后实施PAS的干燥的方法。

[0121] 这里,本发明中的PAS的水分含量测定按照日本工业标准JIS K 7251,利用卡尔费歇尔法而实施。

[0122] 一般而言,已知在将粒子用溶剂洗涤的操作中,具有粒子的比表面积越大则洗涤效率越增大的倾向,在本发明的工序3中的洗涤中也具有那样的倾向。具体而言,在工序3中,关于用有机溶剂洗涤前的PAS的比表面积,作为下限,可以例示优选为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上。另一方面,作为上限,可以例示优选为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下。在工序3中,如果用有机溶剂洗涤前的PAS的比表面积为上述优选的范围,则在将PAS用

有机溶剂洗涤的情况下,具有使PAS中的氯仿提取分量更易于减少的倾向。

[0123] 另外,如上所述,在工序3中用有机溶剂洗涤前的PAS的比表面积可以通过在工序1中从反应混合物中蒸馏除去有机极性溶剂的温度、和在工序2中将PAS用水洗涤后进行干燥的情况下的该干燥温度等来调整。作为在工序1中从反应混合物中蒸馏除去有机极性溶剂的温度的下限,可以例示优选为200℃以上,更优选为220℃以上。另一方面,作为上限,可以例示优选为250℃以下,更优选为240℃以下。如果在工序1中从反应混合物中蒸馏除去有机极性溶剂的温度为上述优选的范围,则具有可以防止PAS的粒子彼此熔合,可以在工序3中用有机溶剂洗涤前的PAS的比表面积调整为上述优选的范围的倾向。此外,如在(7-3)工序2中描述的那样,将PAS用水洗涤后进行干燥的情况下的干燥温度优选为70℃以上且170℃以下。如果在工序2中将PAS用水洗涤后进行干燥的情况下的干燥温度为上述优选的范围,则具有可以防止PAS的粒子彼此熔合、易于将在工序3中用有机溶剂洗涤前的PAS的比表面积调整为上述优选的范围的倾向。

[0124] 这里,本发明中的PAS的比面积的测定方法是,将PAS量取到0.2g玻璃单元中,在室温下减压脱气了5小时后,通过氦气吸附法进行测定,通过采用BET多点法进行解析而求出。

[0125] 对将PAS用有机溶剂洗涤而除去PAS中的氯仿提取成分的方法没有特别限制,可以例示例如,在PAS中加入有机溶剂进行了浆料化后通过过滤、离心分离等操作进行固液分离,作为固体成分而将PAS分离回收,从而将PAS中的氯仿提取成分除去到滤液侧的方法;将PAS在滤材上铺满,从其上方浇有机溶剂而冲洗的方法等。另外,在上述浆料化操作中,从有效率地除去PAS中的氯仿提取成分的观点考虑,优选进行搅拌。

[0126] 在将PAS用有机溶剂洗涤而除去PAS中的氯仿提取成分时,对有机溶剂量相对于PAS量的浴比(重量浴比)没有特别限制,但作为下限,以相对于PAS重量的浴比计可以例示1以上,可以例示优选为2以上,更优选为3以上。另一方面,作为上限,以相对于PAS重量的浴比计可以例示100以下,可以例示优选为50以下,更优选为20以下。如果将PAS用有机溶剂洗涤而除去PAS中的氯仿提取成分时的浴比为上述优选的范围,则具有可以高效率地除去PAS中的氯仿提取成分的倾向。此外,在浆料化后通过过滤、离心分离等操作进行固液分离的情况下,具有可以在短时间内处理的倾向。

[0127] 对将PAS用有机溶剂洗涤而除去PAS中的氯仿提取成分时的温度(浆料温度)没有特别限制,但作为下限,可以例示0℃以上,可以例示优选为20℃以上,更优选为60℃以上。另一方面,作为上限,可以例示300℃以下,可以例示优选为250℃以下,更优选为200℃以下,进一步优选为150℃以下。如果将PAS用有机溶剂洗涤而除去PAS中的氯仿提取成分时的温度为上述优选的范围,则具有在压力不会过度升高的情况下,可以高效率地提取PAS中的氯仿提取成分的倾向。此外,在将PAS用有机溶剂浆料化后通过过滤、离心分离等操作进行固液分离时,具有固液分离速度升高、可以高效率地处理的倾向。另外,对将温度升高到有机溶剂的沸点以上的方法没有特别限制,可以例示例如,在耐压性容器中加入PAS和有机溶剂而浆料化,密闭而进行加热的方法。

[0128] 此外,对将PAS用有机溶剂洗涤而除去PAS中的氯仿提取成分时的搅拌时间没有特别限制,但作为下限,可以例示0.1分钟以上,优选为1分钟以上,更优选为5分钟以上。此外,作为上限,可以例示3小时以下,优选为1小时以下,更优选为30分钟以下。如果将PAS用有机

溶剂洗涤而除去PAS中的氯仿提取成分时的搅拌时间为上述优选的范围,则具有可以高效率地提取氯仿提取成分的倾向。

[0129] 此外,对将PAS用有机溶剂进行了浆料化后通过过滤、离心分离等操作进行固液分离时的固液分离装置内的温度也没有特别限制,但作为下限,可以例示0℃以上,可以例示优选为20℃以上,更优选为60℃以上。另一方面,作为上限,可以例示300℃以下,可以例示优选为250℃以下,更优选为200℃以下,进一步优选为150℃以下。如果固液分离装置内的温度为上述优选的范围,则可以不使用昂贵的耐压设备,而使用简便的装置进行固液分离操作。此外,具有固液分离速度升高、可以高效率地处理的倾向。

[0130] 这里,作为固液分离的具体的操作,可举出过滤、离心分离等操作,但为了减少在固液分离后获得的固体成分所包含的母液的量,也优选采用在固液分离后将固体成分加压制的方法。通过附加进行这样的操作,从而具有固体成分所包含的母液的量减少、更易于减少PAS所包含的PAS中的氯仿提取成分的倾向。

[0131] 此外,关于将PAS用有机溶剂洗涤而除去PAS中的氯仿提取成分的操作的次数,也没有特别限制,但在操作的次数为1次的情况下,具有来源于在分离后获得的固体成分中的母液而PAS中的氯仿提取成分易于残留的倾向,因此优选采用进行2次以上洗涤操作。通过这样地进行多次洗涤操作,从而能够进一步除去氯仿提取成分。

[0132] 此外,将PAS用有机溶剂洗涤而除去PAS中的氯仿提取成分时的气氛在大气下实施没有任何问题,但从防止末端基的分解、氧化的观点考虑,优选在非氧化性条件下进行。在该情况下,优选为氮气、氦气、和氩气等非活性气体气氛,特别是,从经济性和操作的容易性的观点考虑,更优选为氮气气氛下。

[0133] (7-5) 工序4

[0134] 本发明中的工序4是在工序3之后,一边以相对于每1kgPAS为0.2L/分钟以上的流量使非活性气体流动一边加热,从而蒸馏除去在工序3中使用的有机溶剂的工序。通过进行该工序4,从而可以获得成型加工时的模具污染少、熔融流动性优异、并且与偶联剂的反应性高的PAS。

[0135] 在工序4中,在非活性气体的流量少于相对于每1kgPAS为0.2L/分钟的条件加热而蒸馏除去在工序3中使用的有机溶剂的情况下,具有PAS易于热改性的倾向,具有PAS与偶联剂的反应性降低而与其它树脂、无机填料进行熔融混炼而获得的复合物的耐水解性不易升高的倾向。这里,作为在工序4中蒸馏除去有机溶剂时的非活性气体的流量的下限,可以例示优选为0.4L/分钟以上,更优选为0.8L/分钟以上。此外,作为上限,可以例示优选为50L/分钟以下,更优选为25L/分钟以下。如果在工序4中蒸馏除去有机溶剂时的非活性气体的流量为上述优选的范围,则可以更抑制PAS的热改性,具有与其它树脂、无机填料熔融混炼而获得的复合物的耐水解性进一步提高的倾向。另外,本发明中的PAS的耐水解性评价是,首先进行挤出成型(料筒温度320℃,加入: PAS:60重量份,短切玻璃纤维(日本电气硝子株式会社制T-760H):40重量份,环氧硅烷偶联剂2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(信越シリコン制KBM-303))而制作颗粒。接着使用所得的颗粒进行按照ASTM标准(D-638)的注射成型,测定所得的试验片的抗拉强度。接着在由水54%、乙二醇45%、磷酸二钾0.5%、二甘醇0.5%构成的150℃的液体X中浸泡试验片168小时,关于浸泡了168小时后的试验片,测定抗拉强度而算出抗拉强度的强度保持率,将该强度保持率作为PAS的耐水解性

而用于评价。

[0136] 这里,所谓非活性气体,是不发生化学反应的稳定的气体,可以优选使用氮气、氦气、氩气,但特别是从经济性和操作的容易性的观点考虑,更优选使用氮气。另外,关于在工序4中蒸馏除去有机溶剂的装置内的氧浓度,由于使非活性气体流动,因此具有必然成为低浓度的倾向,但作为装置内的氧浓度的下限,为了防止PAS的氧化而越低越优选,在装置内完全不包含氧的0体积%是最优选的。另一方面,作为上限,可以例示优选为1体积%以下,更优选为0.1体积%以下,进一步优选为0.01体积%以下。如果在工序4中蒸馏除去有机溶剂的装置内的氧浓度为上述优选的范围,则具有可以更防止由PAS的氧化引起的改性的倾向。

[0137] 另外,对在工序4中蒸馏除去有机溶剂的装置内的压力没有特别限制,常压、减压、加压中的任一条件都可以采用,但由于为了采用减压、加压条件而需要导入耐受该压力环境的昂贵的设备,因此从更经济地制造PAS的观点考虑,优选为常压下。这里所谓常压,是大气的标准状态附近的压力,是在约25℃附近的温度,以绝对压力计为101kPa附近的大气压条件。

[0138] 此外,在工序4中,对蒸馏除去有机溶剂的温度没有特别限制,但作为下限,可以例示70℃以上,可以例示优选为100℃以上,更优选为120℃以上。此外,作为上限,可以例示优选为250℃以下,更优选为230℃以下。如果PAS的干燥温度为上述优选的范围,则具有可以在不使PAS熔合的情况下而在短时间内高效率地干燥的倾向。

[0139] 此外,对在工序4中蒸馏除去有机溶剂的时间没有特别限制,但作为下限,可以例示0.1小时以上,可以例示优选为1小时以上。此外,作为上限,可以例示50小时以下,可以例示优选为20小时以下,更优选为10小时以下。如果PAS的干燥时间为上述优选的范围,则可以抑制PAS的热改性,同时在工业上高效率地制造。

[0140] 这里,对在工序4中为了蒸馏除去有机溶剂而使用的干燥机没有特别限制,可以使用一般的真空干燥机、热风干燥机,也能够使用旋转式或带搅拌叶片的加热装置、流化床干燥机等。另外,从使PAS高效率地均匀地干燥这样的观点考虑,优选使用旋转式或带搅拌叶片的加热装置进行干燥。

[0141] 此外,在工序3中洗涤所使用的有机溶剂的沸点高的情况下,在工序4中蒸馏除去有机溶剂的处理具有高温并且长时间化的倾向,因此出于减轻该倾向的目的,也优选采用在实施工序4前,将PAS所包含的有机溶剂置换为沸点更低的其它溶剂后进行干燥的方法。这里,进行置换的溶剂只要是与洗涤所使用的溶剂混合的溶剂,就没有特别限制,但从可以便宜地获得,并且具有较低沸点的观点考虑,往往优选采用水、丙酮。作为将PAS所包含的有机溶剂置换为沸点更低的其它溶剂的方法,可以例示在PAS中加入置换用的溶剂而进行了浆料化后通过过滤、离心分离等操作进行固液分离的方法;将PAS在滤材上铺满,从其上方浇置换用的溶剂进行冲洗的方法等。该操作即使仅实施1次也可获得效果,但通过实施2次以上而使溶剂置换进一步推进,从而具有更易于使干燥处理低温、短时间化的倾向。

[0142] 另外,本发明中的工序4是一边使非活性气体流动一边进行加热,从而蒸馏除去在工序3中使用的有机溶剂的工序,但在本发明的优选的条件下实施工序4的情况下,在该工序4的实施前后PAS中的氯仿提取分量几乎没有变化。因此,本发明中的工序3实施后的PAS中的氯仿提取分量能够用工序4实施后的PAS中的氯仿提取分量进行评价。

[0143] (8) 其它后处理

[0144] 这样获得的PAS虽然成为成型加工时的模具污染充分少的PAS,但为了使模具污染进一步减少,也可以优选采用对在工序4的实施后获得的PAS附加进行热处理的方法(熟化法)。

[0145] 对在该工序4实施后获得的PAS附加进行热处理的温度没有特别限制,但作为下限,可以例示150℃以上,可以例示优选为160℃以上。此外,作为上限,可以例示270℃以下,可以例示优选为260℃以下。如果进行PAS的热处理的温度为上述优选的范围,则具有可以在不使PAS过度热改性的情况下进一步减少在PAS的成型加工时产生的模具污染的倾向。此外,具有易于在不使PAS熔合的情况下均匀地热处理的倾向。

[0146] 此外,对在工序4实施后获得的PAS附加进行热处理的时间没有特别限制,但作为下限,可以例示0.2小时以上,可以例示优选为0.3小时以上。此外,作为上限,可以例示50小时以下,可以例示优选为10小时以下,更优选为6小时以下。如果进行PAS的热处理的时间为上述优选的范围,则具有可以在不使PAS过度热改性的情况下进一步减少在PAS的成型加工时产生的模具污染的倾向。

[0147] 这里,在对在工序4实施后获得的PAS附加进行热处理的情况下,对所使用的装置没有特别限制,可以使用一般的真空干燥机、热风干燥机,也能够使用旋转式或带搅拌叶片的加热装置、流化床干燥机等。另外,从使PAS高效率地均匀地热处理这样的观点考虑,优选使用旋转式或带搅拌叶片的加热装置进行热处理。此外,从防止末端基的分解、氧化的观点考虑,对在工序4实施后获得的PAS附加进行热处理时的气氛优选在非氧化性条件下进行热处理,该热处理有时也出于提高PAS的熔融粘度的目的而进行,在该情况下有时也在含有某种程度的氧的气氛下进行热处理。作为该情况下的氧浓度,作为下限,可以例示0.5体积%以上,可以例示优选为1体积%以上。另一方面,作为上限,可以例示50体积%以下,可以例示优选为25体积%以下,进一步优选为15体积%以下。如果进行PAS的热处理时的气氛中氧浓度为上述优选的范围,则具有易于在不使PAS过度热改性的情况下将PAS的熔融粘度控制在所希望的粘度的倾向。此外,从高效率地进行热处理的观点考虑,对在工序4实施后获得的PAS附加进行热处理时的气流优选以某种程度的流速流过气流。作为该流速,作为下限,可以例示相对于树脂1kg为0.1L/分钟以上。另一方面,作为上限,可以例示相对于树脂1kg为50L/分钟以下,可以例示优选为30L/分钟以下,更优选为15L/分钟以下。如果进行PAS的热处理时的气流的流速为上述优选的范围,则具有可以将PAS高效率地热处理的倾向。

[0148] (9) 在本发明中获得的PAS的特性

[0149] 通过本发明的方法而获得的PAS由于在成型加工时附着/堆积于模具那样的挥发性比较低(沸点高)的低聚物成分减少,因此具有模具污染少的特征。由此,可以减少将PAS成型加工时使用的模具的维护频率,可以期待PAS的成型加工时的生产性提高。此外,通过本发明的方法而获得的PAS在车的车灯反射器、投影仪周边等在高温下被使用的用途中也不发生使存在于周围的透镜零件模糊的问题,因此能够优选用于这些用途。这里,关于本发明中的PAS的模具污染评价,首先进行挤出成型(料筒温度320℃,加入: PAS:60重量份,短切玻璃纤维(日本电气硝子株式会社制T-760H):40重量份)而制作颗粒,接着将所得的颗粒供给到料筒温度325℃的住友重机械工业社制注射成型机(SE-30D),将成型品尺寸:最大长度55mm、宽度20mm、厚度2mm、浇口尺寸:宽度2mm、厚度1mm(侧浇口)、气体通气部最大长度

20mm、宽度10mm、深度5 μ m的气体评价用模具加热到130℃进行放置而实施1,000次的连续成型。然后通过回收气体通气部的附着物进行重量测定来评价。

[0150] 此外,通过本发明的方法而获得的PAS具有在成型加工时不附着/堆积于模具的挥发性比较高的低聚物成分也同时减少、加热时的气体产生量也减少的倾向。具体而言,具有在将PAS在320℃加热2小时时被捕集的气体相对于加入了的PAS重量成为0.10重量%以上且0.75重量%以下的倾向。在将该PAS进行了加热时产生的气体由于为不良气味的原因物质,因此通过在本发明中获得的PAS的气体产生量被减少到上述范围,从而也获得将PAS成型加工时的作业环境被改善的效果,因此是优选的。这里,本发明中的PAS的气体产生量测定如下:首先将PAS 3g加入到腹部100mm $\times$ 25mm ϕ 、颈部255mm $\times$ 12mm ϕ 、壁厚1mm的玻璃安瓿内进行真空封管。接着将该安瓿的躯干部插入到アサヒ理化製作所制陶瓷电热管式炉ARF-30K中,在安瓿的颈部突出到管式炉外的状态下在320℃加热2小时。然后取出安瓿,将气体成分附着了的安瓿的颈部用锉刀切断而测定重量。进一步,将切断了的颈部用氯仿洗涤,在干燥后再次测定重量。将该切断了的颈部的氯仿洗涤前后的重量差除以原来的PAS的重量而得的值作为气体产生量而用于评价。

[0151] 通过本发明的方法而获得的PAS如果通过作为尺寸排阻色谱(SEC)的一种的凝胶渗透色谱(GPC)而测定分子量,则可知分子量分布显示出在现有的PAS中观察不到的特征性形状。具体而言,显示出将分子量分布曲线中的分子量100~10,000的累积积分值设为100时的分子量4,000的累积积分值成为48以上且53以下那样的分子量分布的形状。例如,专利文献2所示那样的采用淬火法的PAS的制造方法进行下述操作:通过在将PAS聚合后在PAS粒子析出前向体系内注水后缓慢冷却,从而使PAS粒径大幅生长,但如果进行这样的处理,则PAS粒子易于多孔质化,通过用有机溶剂洗涤,从而具有连不相当于模具污染的原因物质的低聚物成分都被过度洗涤除去的倾向。通过该淬火法而获得的PAS显示出将分子量分布曲线中的分子量100~10,000的累积积分值设为100时的分子量4,000的累积积分值成为小于48那样的分子量分布的形状,具有成为虽然成型加工时的模具污染少但熔融流动性低、成型加工性低的材料倾向。另一方面,专利文献3所示那样的采用闪蒸法的PAS的制造方法在将PAS聚合后将高温状态的反应体系闪蒸到常压或减压下的容器中而蒸馏除去聚合溶剂,但广泛认识到该方法的最大优点是便宜地制造PAS这点,并不会想到花费附加成本而进行采用有机溶剂的洗涤操作这样的主意。通过该闪蒸法而获得的PAS显示出将分子量分布曲线中的分子量100~10,000的累积积分值设为100时的分子量4,000的累积积分值大于53那样的分子量分布的形状,具有成为虽然熔融流动性高但成型加工时的模具污染多的材料的倾向。相对于上述现有的PAS,通过本发明的方法而获得的PAS成为兼有成型加工时的模具污染少这点、和熔融流动性高这点的材料,可以说是成型加工性更优异的材料。这里,本发明中的PAS的熔融流动性评价通过按照ASTM-D1238-70测定熔体流动速率(每10分钟的树脂排出量),将其值进行比较来进行。

[0152] 此外,关于通过本发明的方法而获得的PAS,在将PAS的熔体流动速率设为MFR1,将以重量比100:1将PAS与环氧硅烷偶联剂混合而在315.5℃加热5分钟后的熔体流动速率设为MFR2的情况下,由MFR2/MFR1表示的变化率成为0.085以下。这意味着PAS与环氧硅烷偶联剂反应而熔融粘度增大,该变化率越小则意味着熔融粘度越增大。在由MFR2/MFR1表示的变化率超过0.085的情况下,在与其它树脂、无机填料熔融混炼而制成复合物的情况下具有耐

水解性差的问题。为了获得这样的PAS,需要在本发明的工序4中一边以相对于每1kg PAS为0.2L/分钟以上的流量使非活性气体流动,一边进行加热,从而蒸馏除去在工序3中使用的有机溶剂。这样与环氧硅烷偶联剂反应而熔融粘度大幅增大的PAS在与其它树脂、无机填料熔融混炼而制成复合物的情况下具有耐水解性提高的倾向,可以在要求耐水解性的用途中优选使用。这里,对由MFR2/MFR1表示的变化率的下限没有特别限制,但可以例示0.0001以上,可以例示优选为0.001以上,更优选为0.002以上。此外,作为上限,如上所述可以例示0.085以下,可以例示优选为0.070以下,更优选为0.060以下。如果由MFR2/MFR1表示的变化率为上述优选的范围,则在将PAS与其它树脂、无机填料熔融混炼而制成复合物的情况下,具有耐水解性进一步提高的倾向,在要求耐水解性的用途中可以特别优选使用。这里,本发明中的由MFR2/MFR1表示的变化率通过首先按照ASTM-D1238-70测定PAS的熔体流动速率而求出MFR1,接着关于将PAS1g和2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(信越シリコーン制 KBM-303)0.01g使用研钵和杵进行了混合的混合物,测定熔体流动速率而求出MFR2,计算MFR2/MFR1从而算出。

[0153] 此外,通过本发明的方法而获得的PAS优选具有粒子形状,该PAS粒子的中值粒径D50成为1 μ m以上且400 μ m以下。为了成为这样的粒径,如果通过闪蒸法进行聚合则粒子瞬时生成,结晶生长不会充分进行,因此可以容易地将粒子的中值粒径D50控制在上述优选的范围。该中值粒径D50在进行了本发明的工序1(闪蒸)后,在经过工序2、3、4期间,经过粒子彼此的凝集、熔合等若干的变化而被确定。在本发明中获得的PAS如果与现有的通过淬火法而制造的PAS相比则粒径小,但这样的PAS具有在与其它树脂、无机填料熔融混炼时更迅速地熔化而易于均匀化的倾向。

[0154] 这里,本发明中的PAS的中值粒径D50将N-甲基-2-吡咯烷酮作为分散溶剂,使用激光粒度分布计而测定。

[0155] 此外,通过本发明的方法而获得的PAS具有降温结晶温度成为210 $^{\circ}$ C以上且250 $^{\circ}$ C以下的倾向。通过本发明的方法而获得的PAS与一般的PAS相比具有结晶性高的倾向,因此在树脂的注射成型用途中可以特别优选使用。一般而言,对于注射成型,已知在从熔融状态冷却/固化的过程中降温结晶温度区域中的降温速度越慢则越促进结晶化,结晶性低的树脂为了不使冷却速度变快而往往将模具温度设定得高,但通过本发明的方法而获得的PAS具有结晶性高的倾向,因此在比较低的模具温度下结晶化也充分进行,能够高效率地将PAS成型加工。通过本发明的优选的方法而获得的PAS的降温结晶温度根据聚合条件、洗涤条件变动而变动,但作为下限,具有成为210 $^{\circ}$ C以上的倾向,成为220 $^{\circ}$ C以上的倾向更大。此外,作为上限,具有成为250 $^{\circ}$ C以下的倾向,成为240 $^{\circ}$ C以下的倾向更大。

[0156] 此外,通过本发明的方法而获得的PAS由于具有在成型加工前的粉粒状态下结晶度高的倾向,因此在将PAS直接以粉粒状使用的用途例如填充材料、吸附剂、涂料这样的用途中也可以优选使用。一般而言,作为提高PAS的结晶度的后处理方法,已知在与玻璃化转变温度相比稍微高的温度下进行退火处理的方法,但如果在本发明的工序3中将PAS用有机溶剂洗涤,则观察到溶剂渗透到PAS粒子内部而溶剂结晶化进行,PAS的结晶度升高的倾向。因此,在本发明中获得的PAS由于即使不实施退火处理结晶度也高,因此能够作为具有优异的耐热性、耐化学品性、机械性质的粉粒状树脂材料而优选使用。

[0157] 此外,通过本发明的方法而获得的PAS不仅能够用于树脂的注射成型,而且也能够

作为树脂的挤出成型、纤维、片、膜和管的成型品而广泛利用。通过本发明的方法而获得的PAS在纤维、片、膜和管形状成型时也发挥对该口模、冲模的污染减少的效果。

[0158] 通过本发明的方法而获得的PAS可以单独使用,也可以根据希望而添加玻璃纤维、碳纤维、氧化钛、碳酸钙等无机填充剂、抗氧化剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、着色剂等,可以混配聚酰胺、聚砜、聚苯撑、聚碳酸酯、聚醚砜、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、具有环氧基、羧基、羧酸酯基、酸酐基等官能团的烯烃系共聚物、聚烯烃系弹性体、聚醚酯弹性体、聚醚酰胺弹性体、聚酰胺酰亚胺、聚缩醛、聚酰亚胺等其它树脂而使用。通过混配这些材料,从而具有耐热性、机械强度这样的材料物性提高的倾向。

[0159] 实施例

[0160] 以下举出实施例而具体地说明本发明。这些例子是例示,不是限定。

[0161] <二卤代芳香族化合物量测定>

[0162] 反应液中的二卤代芳香族化合物量测定(例如对二氯苯的定量)使用气相色谱(GC)在以下条件下实施。

[0163] 装置:(株)岛津制作所制GC-2010

[0164] 柱:J&W Scientific社制DB-5 0.32mm×30m(0.25μm)

[0165] 载气:氦气

[0166] 检测器:氢火焰离子化检测器(FID)。

[0167] <比表面积测定>

[0168] PAS的比表面积(m^2/g)测定是将PAS加入到0.2g玻璃单元中,在室温下减压脱气5小时后,通过氮气吸附法在以下条件下实施。

[0169] 装置:日本ベル(株)制BELSORP-max

[0170] 吸附质:Kr

[0171] 测定温度:77k(液氮温度)

[0172] 测定模式:等温的吸附过程

[0173] 解析法:BET多点法。

[0174] <水分含量测定>

[0175] PAS的水分含量(重量%)测定按照日本工业标准JIS K 7251,利用卡尔费歇尔法而实施。

[0176] <分子量测定和分子量分布形状的评价方法>

[0177] PAS的分子量测定通过作为尺寸排阻色谱(SEC)的一种的凝胶渗透色谱(GPC)而实施。测定试样通过在PAS 5mg中加入1-氯萘5g而加热到250℃使其溶解,将该溶液冷却直到室温而制成浆状,用膜滤器(孔径0.1μm)进行过滤来调制。将调制出的试样在下述条件下进行GPC测定,以聚苯乙烯换算算出数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)。

[0178] 装置:(株)センシュウ科学制SSC-7110

[0179] 柱名:Shodex UT806M×2

[0180] 洗脱液:1-氯萘

[0181] 检测器:差示折射率检测器

[0182] 柱温度:210℃

[0183] 预恒温槽温度:250℃

[0184] 泵恒温槽温度:50℃

[0185] 检测器温度:210℃

[0186] 流量:1.0mL/分钟

[0187] 试样进样量:300μL。

[0188] 关于PAS的分子量分布形状的评价,依次累计通过上述GPC测定而获得的色谱图的浓度分率,在横轴绘制分子量(对数值),在纵轴绘制浓度分率的累计值,首先制作积分分子量分布曲线,切出该积分分子量分布曲线的横轴的分子量值为100~10,000的范围,算出将分子量100~10,000的累积积分值设为100时的分子量100~4,000的累积积分值,将该值设为分子量分布形状。

[0189] <氯仿提取成分量的测定>

[0190] PAS中的氯仿提取成分量如下计算:量取PAS10g并用氯仿100g进行3小时索氏提取,测定从该提取液蒸馏除去氯仿后获得的成分的重量,以相对于加入聚合物重量的比例算出(重量%)。

[0191] 另外,本发明中的工序4为一边使非活性气体流动一边进行加热,从而蒸馏除去在工序3中使用的有机溶剂的工序,但在本发明的优选的条件下实施工序4的情况下,在该工序4的实施前后PAS中的氯仿提取成分量几乎没有变化,因此本发明中的工序3实施后的PAS中的氯仿提取成分量用工序4实施后的PAS中的氯仿提取成分量进行评价。

[0192] <气体产生量测定>

[0193] PAS的气体产生量测定是,首先将PAS3g加入到腹部100mm×25mm φ、颈部255mm×12mm φ、壁厚1mm的玻璃安瓿内进行真空封管。接着将该安瓿的躯干部插入到(株)アサヒ理化製作所制陶瓷电热管式炉ARF-30K,在安瓿的颈部突出到管式炉外的状态下进行了320℃2小时加热。然后取出安瓿,将附着了气体成分 of 安瓿的颈部用锉刀切断而测定了重量。进一步,将切断了的颈部用氯仿洗涤,在干燥后再次测定了重量。将该切断了的颈部的氯仿洗涤前后的重量差除以原来的PAS的重量而得的值作为气体产生量(重量%)而用于评价。

[0194] <模具污染评价>

[0195] 关于PAS的模具污染评价,首先进行挤出成型(料筒温度320℃,加入: PAS:60重量份,短切玻璃纤维(日本電気硝子(株)制T-760H):40重量份)而制作颗粒,接着将所得的颗粒供给到料筒温度325℃的住友重机械工业(株)制注射成型机(SE-30D),将成型品尺寸:最大长度55mm、宽度20mm、厚度2mm、浇口尺寸:宽度2mm、厚度1mm(侧浇口)、气体通气部最大长度20mm、宽度10mm、深度5μm的气体评价用模具加热到130℃而放置,实施了1,000次的连续成型。然后通过回收气体通气部的附着物进行重量测定来评价(mg/1,000次)。

[0196] <熔融流动性评价>

[0197] PAS的熔融流动性评价通过按照ASTM-D1238-70而测定熔体流动速率(每10分钟的树脂排出量:g/10min),将其值进行比较来进行。

[0198] 装置:(株)东洋精机制作所制熔体指数测定仪(使用长度8.0mm、孔直径2.095mm的孔口)

[0199] 荷重:5,000g

[0200] 样品量:7g

[0201] 温度:315.5℃(熔融时间5分钟)

[0202] <耐水解性评价>

[0203] PAS的耐水解性评价是,首先进行挤出成型(料筒温度320℃,加入: PAS:60重量份,短切玻璃纤维(日本電気硝子(株)制T-760H):40重量份,环氧硅烷偶联剂2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(信越化学工业(株)制KBM-303))而制作颗粒,接着使用所得的颗粒而进行按照ASTM标准(D-638)的注射成型,测定所得的试验片的抗拉强度。接着在由水54%、乙二醇45%、磷酸二钾0.5%、二甘醇0.5%构成的150℃的液体中将试验片浸泡168小时,关于浸泡了168小时后的试验片,测定抗拉强度而算出抗拉强度的强度保持率,将该强度保持率作为PAS的耐水解性而用于评价。

[0204] <由MFR2/MFR1表示的变化率>

[0205] 将PAS的熔体流动速率设为MFR1,将以重量比100:1将PAS与环氧硅烷偶联剂混合而在315.5℃加热5分钟后的熔体流动速率设为MFR2的情况下,由MFR2/MFR1表示的变化率通过首先按照ASTM-D1238-70测定PAS的熔体流动速率而求出MFR1,接着关于将PAS1g与2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(信越化学工业(株)制KBM-303)0.01g使用研钵和杵进行了混合的混合物,在315.5℃加热5分钟测定熔体流动速率而求出MFR2,计算MFR2/MFR1从而算出。

[0206] <中值粒径D50测定>

[0207] 在本发明中获得的粒子状的PAS的中值粒径D50(μm)的测定使用以下装置,在将N-甲基-2-吡咯烷酮设为分散溶剂的湿式条件下测定。

[0208] 装置:岛津制作所制SALD-2000激光粒度分布计

[0209] <降温结晶温度Tmc的测定>

[0210] PAS的降温结晶温度Tmc(℃)使用差示扫描型量热计在下述条件下测定。

[0211] 装置:TAインスツルメンツ社制Q20

[0212] 测定气氛:氮气气流下

[0213] 试样加入重量:约10mg

[0214] 测定条件:

[0215] (a) 在50℃保持1分钟

[0216] (b) 从50℃以20℃/分钟的速度升温直到340℃

[0217] (c) 在340℃保持1分钟

[0218] (d) 从340℃以20℃/分钟的速度降温直到100℃

[0219] (e) 在100℃保持1分钟

[0220] (f) 从100℃以20℃/分钟的速度升温直到340℃。

[0221] [实施例1]

[0222] 将蒸馏用装置和碱阱与具备搅拌机和底部具备取出阀的高压釜连接,加入48.3%氢硫化钠水溶液11.6kg(100摩尔)、48.9%氢氧化钠水溶液8.25kg(101摩尔)、N-甲基-2-吡咯烷酮16.4kg(165摩尔)、乙酸钠1.56kg(19.0摩尔),将反应容器内充分地进行了氮气置换。

[0223] 在高压釜内通入氮气一边以60rpm搅拌一边经3小时缓慢加热直到237℃而进行脱液,获得了馏出液12kg。将该馏出液用气相色谱进行了分析,结果可知馏出液的组成为水

10.2kg、N-甲基-2-吡咯烷酮为1.8kg,在该阶段,在反应体系内水残存20g(1摩尔),N-甲基-2-吡咯烷酮残存14.6kg。另外,通过脱水操作而从反应体系飞散了的硫化氢为0.675摩尔。

[0224] 接着,在将高压釜冷却直到170℃以下后,加入对二氯苯15kg(101.8摩尔)、N-甲基-2-吡咯烷酮14.6kg(147摩尔),再次将反应容器内充分进行氮气置换,进行了密封。由此,混合物中的二卤代芳香族化合物的使用量成为相对于硫化剂的每1摩尔硫为102.5摩尔。另外,通过加入操作而内温降低直到130℃。

[0225] 接着,一边以250rpm搅拌一边从130℃经约2小时将反应容器内升温直到275℃,进一步在275℃保持70分钟使其反应。体系内的压力为1.10MPa。

[0226] (工序1)

[0227] 在反应结束后,打开高压釜底部的取出阀,将1.10MPa、275℃的反应液经15分钟闪蒸到加热到220℃的常压的带有搅拌机的容器(带有蒸馏用装置)中。然后,一边搅拌一边将容器维持于240℃而蒸馏除去N-甲基-2-吡咯烷酮后,停止加热而冷却,回收了容器内的固体成分。

[0228] (工序2)

[0229] 将在工序1中获得的固体物质加入到其它带有搅拌机的容器中,加入离子交换水108kg在70℃搅拌30分钟后,用加压过滤器过滤而获得了滤饼。

[0230] 将上述获得的滤饼加入到带有搅拌机的耐压性容器中,加入离子交换水128kg进行氮气置换后,升温直到192℃而搅拌了30分钟。然后将容器冷却而取出浆料,用加压过滤器过滤而获得了滤饼。

[0231] 将上述获得的滤饼再次加入到带有搅拌机的容器中,加入离子交换水108kg在70℃搅拌30分钟后,用加压过滤器过滤而获得滤饼,将该工序重复3次。

[0232] 通过将所得的湿润状态的滤饼在氮气气流下、在120℃下干燥3小时从而获得了干燥聚苯硫醚(PPS)。将所得的干燥PPS的水分含量按照JIS K 7251所示的方法利用卡尔费歇尔法进行了测定,结果为0.1重量%。

[0233] (工序3)

[0234] 将在工序2中获得的干燥PPS加入到带有搅拌机的容器中,加入N-甲基-2-吡咯烷酮54kg(相对于PPS的重量比为5)而在30℃搅拌20分钟后,用加压过滤器过滤而获得了滤饼。

[0235] (工序4)

[0236] 将在工序3中获得的湿润状态的滤饼(作为PPS而包含10.8kg)一边以4L/分钟(每1kg聚芳撑硫醚0.4L/分钟)的流量进行氮气流动,一边在200℃加热20小时从而蒸馏除去NMP,获得了干燥PPS。

[0237] 另外,在工序3中,测定了用有机溶剂洗涤前的PPS的比表面积,结果为11m²/g,水分含量为0.1重量%。此外,与实施例1同样地进行生成PPS的反应,在进行工序1前冷却而取出反应液,分析了DCB转化率,结果为98.6%。

[0238] 分析了在实施例1中获得的PPS,结果重均分子量M_w为40,000,算出分子量100~10,000的累积积分值设为100时的分子量100~4,000的累积积分值,结果为52。另外,由于工序4实施后的PPS中的氯仿提取成分量为0.8重量%,因此本发明中的工序3实施后的PPS中的氯仿提取成分量也可以认为是0.8重量%。进一步,中值粒径D₅₀为300μm,气体产生量

为0.67重量%,降温结晶温度 T_{mc} 为222℃,MFR1为637g/10分钟,MFR2为32g/10分钟,由MFR2/MFR1表示的变化率为0.050。

[0239] 使用在实施例1中获得的PPS进行了注射成型,结果熔融流动性高,成型品未观察到外观不良,1,000次成型后的模具污染附着物少到0.5mg。此外,评价了所得的复合物的耐水解性,结果获得了试验前的抗拉强度为194MPa,试验后的抗拉强度为170MPa,强度保持率为88%,耐水解性高的复合物。

[0240] [实施例2]

[0241] 将在工序1中蒸馏除去有机极性溶剂的温度变更为250℃,除此以外,与实施例1同样地操作而制造出PPS。在工序3中用有机溶剂洗涤前的PPS的比表面积为 $4.5\text{m}^2/\text{g}$,水分含量为0.1重量%。

[0242] 分析了在实施例2中获得的PPS,结果重均分子量 M_w 为40,000,算出分子量100~10,000的累积积分值设为100时的分子量100~4,000的累积积分值,结果为51。另外,由于工序4实施后的PPS中的氯仿提取成分量为1.6重量%,因此本发明中的工序3实施后的PPS中的氯仿提取成分量也可以认为是1.6重量%。进一步,中值粒径D50为320 μm ,MFR1为640g/10分钟,MFR2为32g/10分钟,由MFR2/MFR1表示的变化率为0.050。

[0243] 使用在实施例2中获得的PPS进行了注射成型,结果熔融流动性高,成型品未观察到外观不良,1,000次成型后的模具污染附着物少到0.7mg。此外,评价了所得的复合物的耐水解性,结果获得了试验前的抗拉强度为190MPa,试验后的抗拉强度为166MPa,强度保持率为87%,耐水解性高的复合物。

[0244] [实施例3]

[0245] 将在工序3中使用的有机溶剂变更为甲苯,除此以外,与实施例1同样地操作而制造出PPS。

[0246] 分析了在实施例3中获得的PPS,结果重均分子量 M_w 为40,000,算出分子量100~10,000的累积积分值设为100时的分子量100~4,000的累积积分值,结果为51。另外,由于工序4实施后的PPS中的氯仿提取成分量为0.9重量%,因此本发明中的工序3实施后的PPS中的氯仿提取成分量也可以认为是0.9重量%。进一步,中值粒径D50为300 μm 。

[0247] 使用在实施例3中获得的PPS进行了注射成型,结果熔融流动性高,成型品未观察到外观不良,1,000次成型后的模具污染附着物少到0.6mg。

[0248] [实施例4]

[0249] 通过不实施实施工序2而获得的湿润状态的滤饼的干燥,从而在工序3中用有机溶剂洗涤前的PPS的水分含量为45重量%,除此以外,与实施例3同样地操作而制造出PPS。

[0250] 分析了在实施例4中获得的PPS,结果重均分子量 M_w 为40,000,算出分子量100~10,000的累积积分值设为100时的分子量100~4,000的累积积分值,结果为51。另外,由于工序4实施后的PPS中的氯仿提取成分量为0.9重量%,因此本发明中的工序3实施后的PPS中的氯仿提取成分量也可以认为是0.9重量%。进一步,中值粒径D50为300 μm 。

[0251] 使用在实施例4中获得的PPS进行了注射成型,结果熔融流动性高,成型品未观察到外观不良,1,000次成型后的模具污染附着物少到0.6mg。

[0252] 如上所述,在实施例4中将甲苯用于洗涤溶剂,在工序3中用有机溶剂洗涤前的PPS的水分含量为45重量%,除此以外,与实施例3同样地操作而实施,但所得的PPS的品质几乎

没有变化。

[0253] [比较例1]

[0254] 未实施工序3,除此以外,与实施例1同样地操作而制造出PPS,结果所得的PPS的重均分子量 M_w 为39,000,算出分子量100~10,000的累积积分值设为100时的分子量100~4,000的累积积分值,结果为54。另外,由于工序4实施后的PPS中的氯仿提取成分量为2.9重量%,因此本发明中的工序3实施后的PPS中的氯仿提取成分量也可以认为是2.9重量%。进一步,中值粒径D50为300 μm ,气体产生量为0.81重量%,降温结晶温度 T_{mc} 为200 $^{\circ}\text{C}$,MFR1为657g/10分钟,MFR2为41g/10分钟,由MFR2/MFR1表示的变化率为0.062。

[0255] 使用在比较例1中获得的PPS进行了注射成型,结果1,000次成型后的模具污染附着物多达1.5mg。另一方面,评价了所得的复合物的耐水解性,结果试验前的抗拉强度为192MPa,试验后的抗拉强度为162MPa,强度保持率为84%,复合物的耐水解性高。

[0256] [比较例2]

[0257] 在反应结束后不实施工序1,首先重复3次实施实施例1的工序3,接着实施实施例1的工序2而制造出PPS,结果所得的PPS的重均分子量 M_w 为42,000,算出分子量100~10,000的累积积分值设为100时的分子量100~4,000的累积积分值,结果为42。另外,由于工序4实施后的PPS中的氯仿提取成分量为0.5重量%,因此本发明中的工序3实施后的PPS中的氯仿提取量也可以认为是0.5重量%。进一步,中值粒径D50为450 μm ,降温结晶温度 T_{mc} 为205 $^{\circ}\text{C}$,MFR1为580g/10分钟,MFR2为72g/10分钟,由MFR2/MFR1表示的变化率为0.124。

[0258] 使用在比较例2中获得的PPS进行了注射成型,结果虽然1,000次成型后的模具污染附着物少到0.4mg,但是熔融流动性低,略微产生了能够观察到外观不良的成型品。此外,评价了所得的复合物的耐水解性,结果试验前的抗拉强度为185MPa,试验后的抗拉强度为102MPa,强度保持率为55%,是耐水解性低的复合物。此外,在通过洗涤而获得的滤液中混入水、水溶性物质和有机极性溶剂,有机极性溶剂的回收困难。因此,通过比较例2的方法难以以低成本制造PPS。

[0259] [比较例3]

[0260] 在工序4中将氮气流动的流量变更为1L/分钟(每1kg聚芳撑硫醚0.1L/分钟),除此以外,与实施例1同样地操作而制造出PPS。

[0261] 分析了在比较例3中获得的PPS,结果重均分子量 M_w 为40,000,算出分子量100~10,000的累积积分值设为100时的分子量100~4,000的累积积分值,结果为52。另外,由于工序4实施后的PPS中的氯仿提取成分量为0.8重量%,因此本发明中的工序3实施后的PPS中的氯仿提取量也可以认为是0.8重量%。进一步,中值粒径D50为300 μm ,MFR1为630g/10分钟,MFR2为57g/10分钟,由MFR2/MFR1表示的变化率为0.090。使用在比较例3中获得的PPS进行了注射成型,结果熔融流动性高,成型品未观察到外观不良,1,000次成型后的模具污染附着物少到0.5mg。然而,评价了所得的复合物的耐水解性,结果试验前的抗拉强度为194MPa,试验后的抗拉强度为131MPa,强度保持率为68%,是耐水解性低的复合物。

[0262] 表1

[0263]

	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3
在工序 1 中蒸馏除去溶剂的温度	℃	220	250	220	220	220	不实施	220
在工序 3 中洗涤所使用的有机溶剂	—	NMP	NMP	甲苯	甲苯	无	NMP	NMP
在工序 3 中洗涤前的 PAS 的水分含量	wt%	0.1	0.1	0.1	45	0.1	0.1	0.1
在工序 3 中洗涤前的 PAS 的比表面积	m ² /g	11	4.5	-	-	11	22	-
在工序 4 中流动的非活性气体的流量	L/分钟	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.1
PAS 中的氯仿提取成分量	重量%	0.8	1.6	0.9	0.9	2.9	0.5	0.8
重均分子量 Mw	—	40,000	40,000	40,000	40,000	39,000	42,000	40,000
分子量分布曲线中的分子量 100~10,000 的累积积分值设为 100 时的分子量 4,000 的累积积分值(分子量分布形状)	—	52	51	51	51	54	42	52
由 MFR2/MFR1 表示的变化率		0.050	0.050	-	-	0.062	0.124	0.090
中值粒径 D50	μm	300	320	300	300	300	450	300
气体产生量	重量%	0.67	-	-	-	0.81	-	-
降温结晶温度 Tmc	℃	222	-	-	-	200	205	-
模具污染	mg/1000 次	0.5	0.7	0.6	0.6	1.5	0.4	0.5
熔融流动性	g/10 分钟	637	640	-	-	657	580	630
抗拉强度	MPa	194	190	-	-	192	185	194
在规定液体中进行 168hr 浸渍试验后的抗拉强度	MPa	170	166	-	-	162	102	131
耐水解性(在规定液体中浸渍后的抗拉强度保持率)	%	88	87	-	-	84	55	68
制造成本	—	○	○	-	-	○	×	○

。