

(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
2021年10月7日(07.10.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/200332 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 75/0281 (2016.01) C08G 75/0259 (2016.01)
C08G 75/0209 (2016.01) C08G 75/0286 (2016.01)
C08G 75/0231 (2016.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/011688

(22) 国際出願日: 2021年3月22日(22.03.2021)

(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 2020-062690 2020年3月31日(31.03.2020) JP
特願 2020-093134 2020年5月28日(28.05.2020) JP
特願 2020-184948 2020年11月5日(05.11.2020) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 熊谷 尚人 (KUMAGAI, Naoto); 〒4768567 愛知県東海市新宝町3番地 東レ株式会社 東海工場内 Aichi (JP). 中島秀幸 (NAKASHIMA, Hideyuki); 〒4768567 愛知県東海市新宝町3番地 東レ株式会社 東海工場内 Aichi (JP). 吉田智哉 (YOSHIDA, Tomoya); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 東原武志 (UNOHARA, Takeshi); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (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, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: POLY(ARYLENE SULFIDE) AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: ポリアリーレンスルフィドおよびその製造方法

(57) Abstract: A method for producing a poly(arylene sulfide) by heating and reacting a mixture comprising a sulfiding agent, a dihalogenated aromatic compound, and an organic polar solvent, the method including performing the following steps 1, 2, 3, and 4 after completion of the reaction for yielding the poly(arylene sulfide). Step 1: A step in which the organic polar solvent is removed by distillation from the reaction mixture obtained after the completion of the reaction to thereby obtain solid matter including the poly(arylene sulfide). Step 2: A step in which subsequently to step 1, the solid matter including the poly(arylene sulfide) is washed with water. Step 3: A step in which subsequently to step 2, the poly(arylene sulfide) is washed with an organic solvent to reduce the chloroform-extractable content of the poly(arylene sulfide) to 1.7 wt% or less. Step 4: A step in which subsequently to step 3, the poly(arylene sulfide) is heated while flowing an inert gas at a flow rate of 0.2 L/min or greater per kg of the poly(arylene sulfide), thereby removing by distillation the organic solvent used in step 3. The present invention provides: a poly(arylene sulfide) which causes little mold fouling when molded, has excellent melt flowability, and has high reactivity with coupling agents; and a method for producing said poly(arylene sulfide).

(57) 要約: 少なくともスルフィド化剤、ジハロゲン化芳香族化合物、および有機極性溶媒を含む混合物を加熱して反応させてポリアリーレンスルフィドを製造する方法であって、ポリアリーレンスルフィドを生成する反応の終了後に以下の工程1、2、3および4を行うポリアリーレンスルフィドの製造方法。工程1: 反応の終了時に得られた反応混合物から有機極性溶媒を留去させてポリアリーレンスルフィドを含む固形分を得る工程。工程2: 工程1に次いで、ポリアリーレンスルフィドを含む固形分を水で洗浄する工程。工程3: 工程2に次いで、ポリアリーレンスルフィドを有機溶媒で洗浄し、ポリアリーレンスルフィド中のクロロホルム抽出成分量を1.7重量%以下とする工程。工程4: 工程3に次いで、ポリアリーレンスルフィド1kg当たり0.2L/分以上の流量で不活性ガスをフローしながら加熱して工程3で使用した有機溶媒を留去する工程。成形加工時の金型汚れが少なく、熔融流動性に優れ、かつカップリング剤との反応性が高いポリアリーレンスルフィドおよびその製造方法を提供する。

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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (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：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： ポリアリーレンスルフィドおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、成形加工時の金型汚れが少なく、溶融流動性に優れ、かつカップリング剤との反応性が高いポリアリーレンスルフィドおよびその製造方法を提供する。

背景技術

[0002] ポリフェニレンスルフィドに代表されるポリアリーレンスルフィド（以下、PASと略する場合もある）は、耐熱性、耐薬品性、難燃性、電気的性質、機械的性質の優れたエンジニアリングプラスチックであり、繊維、フィルム、射出成形用および押出成形用に幅広く利用されている。

[0003] このポリアリーレンスルフィド樹脂は上述の通り優れた性質を有する樹脂であるが、成形加工時に加熱溶融させた際にオリゴマー成分に起因するガスが発生する課題が知られている。中でも、比較的揮発性の低い（沸点の高い）オリゴマー成分は加熱によって一度ガス化した後に金型に付着して堆積し、金型汚れとなる傾向が見られ、この影響で定期的な金型のメンテナンスが必要になるという問題や、プロジェクターや車のランプリフレクターなど高温下で使用される用途において、周囲に存在するレンズパーツを曇らせるといった問題が指摘されている。そこで、この課題を解決するため、ポリアリーレンスルフィド樹脂中のオリゴマー成分を除去することで加熱時に発生するガス量を低減するための技術開発が長年進められてきた。

[0004] PASの低ガス化の方法としては、例えば、ジハロゲン化芳香族化合物とアルカリ金属硫化物を有機極性溶媒中で反応後に反応混合物を固液分離し、回収された固形分を溶媒洗浄してPASを得る方法が知られている。（例えば特許文献1参照。）。この方法によれば、溶媒に溶解するオリゴマー成分を効率よく除去でき、ガス量を低減したPASを得ることができる。

[0005] また、ジハロゲン化芳香族化合物とアルカリ金属硫化物を有機極性溶媒中

で反応後、PAS粒子析出前に系内に注水してから徐冷することでPAS粒子径を大きく成長させ、目開き100～200 μ m程度のメッシュで篩別して得られたPASを有機溶媒、水の順に洗浄して乾燥してPASを得る方法（クエンチ法）が知られている。（例えば特許文献2参照。）この方法によっても、溶媒に溶解するオリゴマー成分を効率よく除去でき、ガス量を低減したPASを得ることができる。

[0006] また、ジハロゲン化芳香族化合物とアルカリ金属硫化物を有機極性溶媒中で反応後、高温状態の反応系を常圧あるいは減圧下の容器にフラッシュしてPASを回収し、水洗および乾燥を行う方法（フラッシュ法）で一度PASを得た後、得られたPASを不活性ガス雰囲気下で220℃に加熱処理することでガス量を低減したPASを得る方法（キュアリング法）が知られている（例えば特許文献3参照。）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開昭62-232437号公報（特許請求の範囲）
特許文献2：特開昭61-255933号公報（特許請求の範囲）
特許文献3：特開平7-233256号公報（特許請求の範囲）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1の方法では、比較的揮発性の低い（沸点の高い）オリゴマー成分を除去することができ金型汚れの低減は達成できるものの、反応で副生した水溶性物質を除去するために溶媒洗浄後に水洗工程が必要であり、その水洗工程で発生する濾液には蒸発潜熱の大きい水、水溶性物質および有機極性溶媒の全てが混入する特徴があった。この濾液は廃棄するにしても、有機極性溶媒を回収するにしても多大なコストがかかるため、工業的にPASを製造するにはコストがかかり過ぎるという課題があった。

[0009] また、特許文献2の方法では、特許文献1の方法と同様に金型汚れの低減

は達成でき、メッシュを用いた篩別の際に水を使わずに水溶性物質とオリゴマー成分を除去できるため特許文献1の方法と比較して有機極性溶媒の回収コストを低くできる方法であったが、まだPASの製造コストとしては比較的高く、さらなる低コスト化が求められていた。さらに特許文献2の方法では、得られるPAS粒子が多孔質となる特徴が見られ、金型汚れの原因物質に該当しないオリゴマー成分まで必要以上に洗浄除去される傾向があった。この影響で、熔融流動性が低く成形加工性が低下したPASが得られやすいという課題もあり、改善が求められていた。

[0010] また、特許文献3の方法は、重合反応物のフラッシュ操作を行った際に有機極性溶媒が回収できるため、溶媒の回収コストが小さく低コストでPASを製造できる方法であったが、低ガス化のための処理が不活性ガス雰囲気下で熱処理する程度であったため、揮発性の高いオリゴマー成分は除去できるものの、PASの成形加工時に金型に付着・堆積するような比較的揮発性の低い（沸点の高い）オリゴマー成分についてはほとんど除去できず、得られるPASは金型汚れが多いものとなり、改善が求められていた。

[0011] そこで本発明は、かかる従来技術の課題を改良し、成形加工時の金型汚れが少なく、熔融流動性に優れ、かつカップリング剤との反応性が高いPASを低コストで製造することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 上記課題を解決するため本発明のPASの製造方法は次の構成を有する。

すなわち、

少なくともスルフィド化剤、ジハロゲン化芳香族化合物、および有機極性溶媒を含む混合物を加熱して反応させてポリアリーレンスルフィドを製造する方法であって、ポリアリーレンスルフィドを生成する反応の終了後に以下の工程1、2、3および4を行うポリアリーレンスルフィドの製造方法、である。

工程1：反応の終了時に得られた反応混合物から有機極性溶媒を留去しポリアリーレンスルフィドを含む固形分を得る工程。

工程 2 : 工程 1 に次いで、ポリアリーレンスルフィドを含む固形分を水で洗浄する工程。

工程 3 : 工程 2 に次いで、ポリアリーレンスルフィドを有機溶媒で洗浄し、ポリアリーレンスルフィド中のクロロホルム抽出成分量を 1.7 重量%以下とする工程。

工程 4 : 工程 3 に次いで、ポリアリーレンスルフィド 1 kg 当たり 0.2 L / 分以上の流量で不活性ガスをフローしながら加熱して工程 3 で使用した有機溶媒を留去する工程。

- [0013] 本発明の P A S は次の構成を有する。すなわち、
分子量分布曲線における分子量 100 から 10,000 までの累積積分値を 100 とした時に、分子量 4,000 における累積積分値が 48 以上 53 以下であるポリアリーレンスルフィドであり、ポリアリーレンスルフィドのメルトフローレートを MFR 1 とし、ポリアリーレンスルフィドとエポキシシランカップリング剤とを重量比 100 : 1 で混合して 315.5℃で 5 分間加熱後のメルトフローレートを MFR 2 とした場合に、MFR 2 / MFR 1 で表す変化率が 0.085 以下であるポリアリーレンスルフィド、である。
- [0014] 本発明の P A S の製造方法は、工程 1 において、有機極性溶媒を留去する温度が 200℃以上 250℃以下であることが好ましい。
- [0015] 本発明の P A S の製造方法は、工程 3 において、有機溶媒で洗浄する前のポリアリーレンスルフィドの水分含有量が 30 重量%以下であることが好ましい。
- [0016] 本発明の P A S の製造方法は、工程 3 において、有機溶媒で洗浄する前のポリアリーレンスルフィドの比表面積が、5 m² / g 以上 50 m² / g 以下であることが好ましい。
- [0017] 本発明の P A S の製造方法は、工程 4 において、有機溶媒を留去する温度が 70℃以上 250℃以下であることが好ましい。
- [0018] 本発明の P A S の製造方法は、工程 4 において、有機溶媒を留去する時間が 0.1 時間以上 50 時間以下であることが好ましい。

[0019] 本発明のPASは、ポリアリーレンスルフィドが粒子形状を有し、該ポリアリーレンスルフィド粒子のメディアン径D50が $1\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

発明の効果

[0020] 本発明の方法によれば、樹脂の成形加工時の金型汚れが少なく、熔融流動性に優れ、かつカップリング剤との反応性が高いPASを、安価な製造コストかつ大量生産可能な方法で製造することができる。

発明を実施するための形態

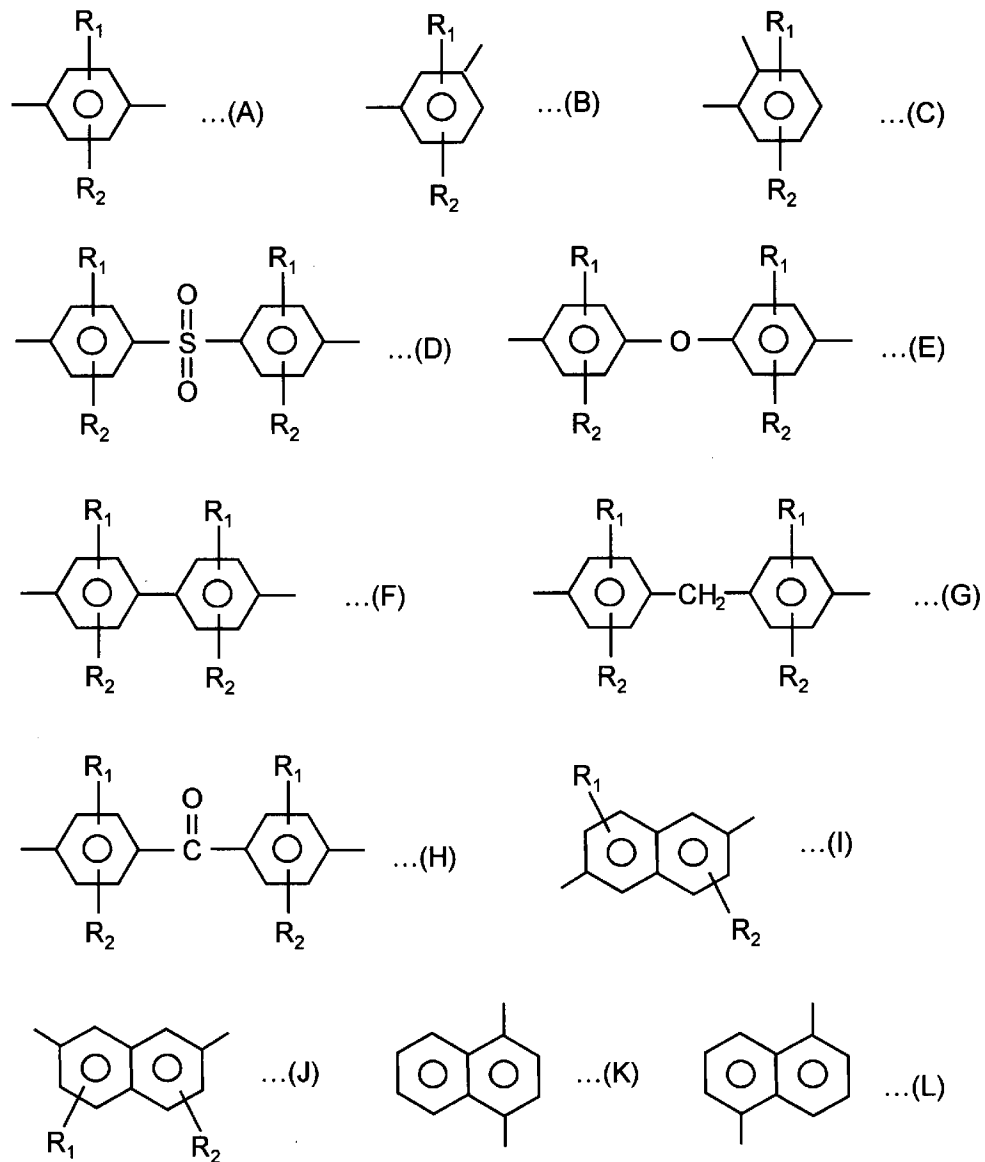
[0021] 以下に、本発明実施の形態を説明する。

[0022] (1) ポリアリーレンスルフィド

本発明におけるポリアリーレンスルフィドとは式 $-(Ar-S)-$ の繰返し単位を主要構成単位とするホモポリマーまたはコポリマーである。Arとしては下記式(A)から式(L)などで表される単位などがあるが、式(A)が特に好ましい。

[0023]

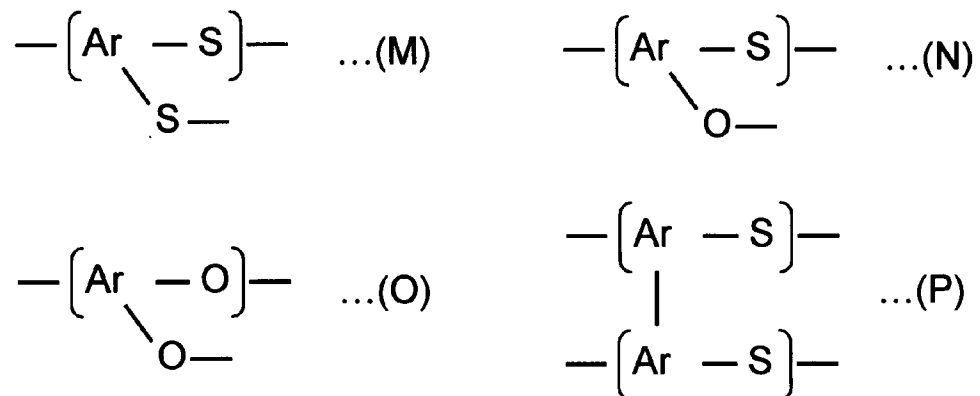
[化1]



[0024] (R₁, R₂は水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基から選ばれた置換基であり、R₁とR₂は同一でも異なってもよい)。この繰り返し単位を主要構成単位とする限り、下記式(M)から式(P)などで表される少量の分岐単位または架橋単位を含むことができる。これら分岐単位または架橋単位の共重合量は、—(Ar—S)—単位1モル当たり0モル%以上1モル%以下の範囲であることが好ましい。

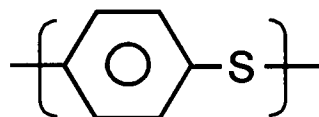
[0025]

[化2]



[0026] また、本発明におけるPASは上記繰り返し単位を含むランダム共重合体、ブロック共重合体およびそれらの混合物でもよい。これらの代表的なものとして、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルフィドケトン、これらのランダム共重合体、ブロック共重合体およびそれらの混合物などが挙げられる。特に好ましいPASとしては、ポリマーの主要構成単位として下記式で表されるp-フェニレン単位を90モルパーセント以上含有するポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルフィドケトンが挙げられる。

[0027] [化3]



[0028] これらのPASの分子量に特に制限はないが、一般的なPASの重量平均分子量Mwとして5,000～1,000,000が例示でき、7,500～500,000が好ましく、10,000～100,000がより好ましく例示できる。なお、本発明におけるPASの分子量測定は、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）の一種であるゲルパーミエーションクロマトグ

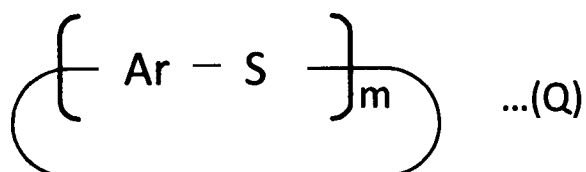
ラフィー（GPC）により実施する。また、重量平均分子量Mwと関連することが知られる溶融粘度については、上記した好ましいMwから、0.1～1,000Pa・s（300℃、剪断速度1,000/秒）の範囲が例示でき、0.1～500Pa・sの範囲が好ましく例示できる。分子量や溶融粘度が上記好ましい範囲にあるPASは、成形加工性に優れ、多くの用途において好ましく用いられる傾向がある。

[0029] （2）クロロホルム抽出成分

本発明におけるクロロホルム抽出成分とは、主にPASに含まれるオリゴマー成分のことであり、環式PASと線状PASオリゴマーから成る成分である。なお、これら成分の比率には特に制限はない。

[0030] ここで、環式PASとは式—(Ar—S)—の繰り返し単位を主要構成単位とする環式化合物であり、好ましくは当該繰り返し単位を80モル%以上含有する下記一般式(Q)のごとき化合物である。

[0031] [化4]

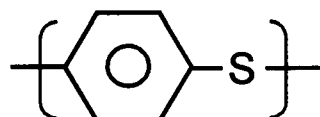


[0032] ここでArとしては、上記したPASの場合と同様、上記式(A)～式(L)などであらわされる単位を例示できるが、なかでも式(A)が特に好ましい。

[0033] なお、環式PASにおいては上記式(A)～式(L)などの繰り返し単位をランダムに含んでもよいし、ブロックで含んでもよく、それらの混合物のいずれかであってもよい。これらの代表的なものとして、環式ポリフェニレンスルフィド、環式ポリフェニレンスルフィドスルホン、環式ポリフェニレンスルフィドケトン、これらが含まれる環式ランダム共重合体、環式ブロッ

ク共重合体及びそれらの混合物などが例示できる。特に好ましい環式PASとしては、主要構成単位として下記式で表されるp-フェニレンスルフィド単位を80モル%以上、特に90モル%以上含有する環式ポリフェニレンスルフィド（以下、環式PPSと略すこともある）が挙げられる。

[0034] [化5]



[0035] 環式PASの上記（Q）式中の繰り返し数mに特に制限は無いが、2～50が好ましく、3～40がより好ましく、4～30がさらに好ましい範囲として例示できる。また、環式PASは、単一の繰り返し数を有する単独化合物、異なる繰り返し数を有する環式PASの混合物のいずれでも良いが、異なる繰り返し数を有する環式PASの混合物が得られる場合が多い。

[0036] また、線状PASオリゴマーとは、式 $-(Ar-S)-$ の繰り返し単位を主要構成単位とする直鎖状オリゴマーであり、Arは前記の（1）ポリアリーレンスルフィドの項で示した構造と同様である。線状PASオリゴマーの主要構成単位の繰り返し数に制限は無いが、クロロホルムに抽出される成分としては、繰り返し数2～20が好ましく、繰り返し数2～10がより好ましい範囲として例示できる。また、線状PASオリゴマーは、単一の繰り返し数を有する単独化合物、異なる繰り返し数を有する線状PASオリゴマーの混合物のいずれでも良いが、異なる繰り返し数を有する線状PASオリゴマーの混合物が得られる場合が多い。

[0037] 本発明では、成形加工時に金型に付着・堆積するような比較的揮発性の低い（沸点の高い）オリゴマー成分を低減することで金型汚れの少ないPASを得ることが目的であるが、このようなオリゴマー成分はクロロホルム抽出成分とほぼ等しいことが確認されている。よって、本発明ではPAS中のクロロホルム抽出成分を除去して低減することが重要である。このPAS中の

クロロホルム抽出成分は少なければ少ないほど成形加工時の金型汚れが低減するが、PAS中のクロロホルム抽出成分量を1.7重量%以下まで低減すると、成形加工時の金型汚れが改善傾向となることを確認した。したがって本発明では、後述する工程3において、PASを有機溶媒で洗浄し、PAS中のクロロホルム抽出成分量を1.7重量%以下まで低減することが必要である。なお、PAS中のクロロホルム抽出成分量の下限としては、金型汚れを低減する観点から少なければ少ないほど好ましいため、クロロホルム抽出成分がPAS中に全く含まれない0重量%が最も好ましい。一方、上限としては、1.2重量%以下が好ましく、1.0重量%以下がより好ましい。PAS中のクロロホルム抽出成分量が上記の好ましい範囲では、PASを成形加工した際の金型汚れがより明確に改善される傾向がある。

[0038] ここで、本発明におけるPAS中のクロロホルム抽出成分量は、PAS 10gを量り取ってクロロホルム100gで3時間ソックスレー抽出を行い、この抽出液からクロロホルムを留去後に得られた成分の重量を測定し、仕込みポリマー重量に対する割合で算出した。

[0039] なお、本発明において、PAS中のクロロホルム抽出成分量は、PAS成形加工時の金型汚れを少なくする観点からは少なければ少ないほど好ましいと述べたが、PAS中のクロロホルム抽出成分は種々の樹脂中に存在することで溶融時の溶融粘度を低下させる良流動化効果を示すことが知られているため、その効果を重視する場合は、ある程度の量のクロロホルム抽出成分がPAS中に含まれていることを許容する場合もある。また、環式PASは、その環状であることから生じる特性に基づく高機能材料や機能材料への応用展開可能性、例えば包接能を有する化合物としての特性や、高分子量直鎖状高分子の合成のための有効なモノマーとして様々な活用方法が知られており、本発明によってPASから除去・回収したクロロホルム抽出成分は、不要物として廃棄するだけでなく、必要に応じて環式PASを分離回収して他の用途で活用することも可能であるため、その点で本発明は工業的に好ましい方法であると言える。

[0040] (3) スルフィド化剤

本発明で用いられるスルフィド化剤とは、ジハロゲン化芳香族化合物にスルフィド結合を導入できるものであればよく、例えばアルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物が挙げられる。アルカリ金属硫化物の具体例としては、例えば硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化リチウム、硫化ルビジウム、硫化セシウムなどが挙げられ、中でも硫化ナトリウムが好ましく用いられる。これらのアルカリ金属硫化物は、水和物または水性混合物として、あるいは無水物の形で用いることができる。

[0041] アルカリ金属水硫化物の具体例としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどが挙げられ、中でも水酸化ナトリウムが好ましく用いられる。これらのアルカリ金属水硫化物は、水和物または水性混合物として、あるいは無水物の形で用いることができる。

[0042] スルフィド化剤とともに、アルカリ金属水酸化物および／またはアルカリ土類金属水酸化物を併用することも可能である。アルカリ金属水酸化物の具体例としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどが、アルカリ土類金属水酸化物の具体例としては、例えば水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムなどが挙げられ、中でも水酸化ナトリウムが好ましく用いられる。

[0043] スルフィド化剤として、アルカリ金属水硫化物を用いる場合、アルカリ金属水酸化物を同時に使用することが特に好ましいが、この使用量はアルカリ金属水硫化物 1 モルに対し 0.95 モル以上 1.20 モル以下が好ましく、1.00 モル以上 1.15 モル以下がより好ましく、1.005 モル以上 1.100 モル以下がさらに好ましい範囲として例示できる。なお、スルフィド化剤はいずれのタイミングで系内に導入しても問題ないが、後述する脱水操作を行う前に導入することが好ましい。

[0044] (4) ジハロゲン化芳香族化合物

本発明で用いられるジハロゲン化芳香族化合物とは、芳香環を有し、かつ

、1分子中にハロゲン原子を2個有し、かつ分子量が1,000以下の化合物のことである。具体例としては、p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジブロモベンゼン、m-ジブロモベンゼン、o-ジブロモベンゼン、1-ブロモ-4-クロロベンゼン、1-ブロモ-3-クロロベンゼンなどのジハロゲン化ベンゼン、および1-メトキシ-2,5-ジクロロベンゼン、1-メチル-2,5-ジクロロベンゼン、1,4-ジメチル-2,5-ジクロロベンゼン、1,3-ジメチル-2,5-ジクロロベンゼン、3,5-ジクロロ安息香酸などのハロゲン以外の置換基をも含むジハロゲン化ベンゼン、および1,4-ジクロロナフタレン、1,5-ジクロロナフタレン、4,4'-ジクロロビフェニル、4,4'-ジクロロジフェニルエーテル、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロジフェニルケトンなどのジハロゲン化芳香族化合物などが挙げられ、中でも、p-ジクロロベンゼンに代表されるp-ジハロゲン化ベンゼンを主成分にするジハロゲン化芳香族化合物が好ましい。特に好ましくは、p-ジクロロベンゼンを80~100モル%含むものであり、さらに好ましくは90~100モル%含むものである。また、PAS共重合体を製造するために異なる2種以上のジハロゲン化芳香族化合物を組み合わせることも可能である。

[0045] ジハロゲン化芳香族化合物の使用量は、スルフィド化剤のイオウ1モル当たり0.1モル以上3モル以下が好ましく、0.5モル以上2モル以下がより好ましく、0.9モル以上1.2モル以下がさらに好ましく例示できる。ジハロゲン化芳香族化合物の使用量が上記の好ましい範囲では、PASの分子量を本発明の好ましい領域に制御しやすく、かつ、PAS中のクロロホルム抽出成分量の少ないPASを得ることができる。

[0046] なお、ジハロゲン化芳香族化合物はいずれのタイミングで系内に導入しても問題ないが、後述する脱水操作を行った後に導入することが好ましい。また、仕込み方法としては、一括で全量を仕込む方法だけでなく、段階的に導入する方法なども採用可能である。

[0047] (5) 有機極性溶媒

本発明では反応溶媒として有機極性溶媒を用いるが、中でも反応の安定性が高い有機アミド溶媒を用いるのが好ましい。具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドンなどのN-アルキルピロリドン類、N-メチル-ε-カプロラクタムなどのカプロラクタム類、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホキシドなどに代表されるアプロチック有機溶媒などが挙げられ、さらには、これらの混合物なども使用することができるが、中でもN-メチル-2-ピロリドンが好ましく用いられる。

[0048] 本発明における有機極性溶媒の使用量は、反応系の有機極性溶媒量が、スルフィド化剤のイオウ1モル当たり0.5モル以上10モル以下が好ましく、2モル以上8モル以下がより好ましい範囲として例示できる。有機極性溶媒量が上記好ましい範囲であると好ましくない反応が起こり難くなり、重合度が上がりやすい傾向がある。ここで反応系の有機極性溶媒量は、反応系内に導入した有機極性溶媒量から、反応系外に除去された有機極性溶媒量を差し引いた量である。なお、有機極性溶媒はいずれのタイミングで系内に導入しても問題ないが、後述する脱水操作を行った場合は有機極性溶媒の一部が系外へ飛散する傾向があるため、脱水操作前に、脱水に必要な最小限の量を導入しておき、脱水操作が完了した後に上記の好ましい使用量となるよう追加で導入する方法が好ましく採用される。

[0049] (6) 水

本発明における水は、原料仕込み時に直接添加した水、仕込んだスルフィド化剤、ジハロゲン化芳香族化合物、有機極性溶媒に付随して導入された水、反応の過程で生成した水などを指し、反応開始時に系内に存在する水分量は、上記の合計から、脱水操作で系外に留去した水を差し引いたものとして定義する。本発明における水の存在は、スルフィド化剤の有機極性溶媒に対

する溶解性を高めて反応促進に寄与する効果がある一方で、過剰な水分についてはスルフィド化剤の求核性を低下させて反応遅延させたり、系内圧力を上昇させたりする影響があるため、系内に存在する水分量は、好ましい範囲に制御することが重要である。

[0050] 反応開始時に系内に存在する水分量の好ましい範囲は、下限として、スルフィド化剤のイオウ 1 モル当たり 0 モルに近いほど好ましいが、本発明を実施する上での実質的下限としてスルフィド化剤のイオウ 1 モル当たり 0.01 モル以上を例示できる。また、上限として、2.5 モル以下が好ましく、2.0 モル以下がより好ましく例示できる。反応開始時の水分量が上記した好ましい範囲では、反応速度が速く、副生成物を抑制できる傾向がある。さらに系内の圧力上昇が抑えられ、高耐圧設備の導入に関わるコストも低減できる傾向がある。

[0051] 本発明において、反応開始時の水分量が上記好ましい水分量を超える場合は、脱水操作により反応系内の水分量を減じる操作を行い、水分量を調整することが可能である。脱水操作を行う方法に特に制限はなく、仕込む原料についてあらかじめ脱水を行っておく方法や、スルフィド化剤、ジハロゲン化芳香族化合物、有機極性溶媒のいずれか 1 種、または 2 種以上の成分が未添加の状態の混合物に対して脱水を行う方法や、スルフィド化剤、ジハロゲン化芳香族化合物、有機極性溶媒を含む混合物を調製後に脱水を行う方法など、いずれの方法も採用することができるが、加熱により飛散しやすいジハロゲン化芳香族化合物の使用量を精密に制御する観点から、ジハロゲン化芳香族化合物が未添加の状態の混合物について脱水操作を行う方法が好ましく採用される。この時、混合物を加熱する温度は、使用するスルフィド化剤と有機極性溶媒の組み合わせ、また、水分との比率などによっても多様に変化するため明確には指定できないが、下限として、150℃以上が例示でき、好ましくは160℃以上、より好ましくは170℃以上が例示できる。また、上限として、250℃以下が例示でき、好ましくは230℃以下が例示できる。脱水を行う際の加熱温度が上記した好ましい範囲では、仕込んだスルフ

イド化剤が硫化水素として系外に飛散するのを抑えつつ、効率的に脱水を行うことができる。また、脱水を行う際の圧力条件についても特に制限はなく、常圧、減圧、加圧のいずれの条件も採用できるが、より効率よく水分を留去するためには常圧または減圧下が好ましい。ここで常圧とは大気の標準状態近傍における圧力のことであり、約25℃近傍の温度、絶対圧で101kPa近傍の大気圧条件のことである。また、系内雰囲気は非酸化性条件であることが望ましく、窒素、ヘリウム、およびアルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましく、特に、経済性および取扱いの容易さの観点からは窒素雰囲気下がより好ましい。

[0052] (7) ポリアリーレンスルフィドの製造方法

本発明では、少なくともスルフィド化剤、ジハロゲン化芳香族化合物、および有機極性溶媒を含む混合物を加熱し反応させてPASを生成し、このPASを生成する反応の終了後に以下の工程1、2、3および4を行ってPASを得る。

工程1：反応の終了時に得られた反応混合物から有機極性溶媒を留去させてPASを含む固形分を得る工程。

工程2：工程1に次いで、PASを含む固形分を水で洗浄する工程。

工程3：工程2に次いで、PASを有機溶媒で洗浄し、PAS中のクロロホルム抽出成分量を1.7重量%以下とする工程。

工程4：工程3に次いで、PAS1kg当たり0.2L/分以上の流量で不活性ガスをフローしながら加熱して工程3で使用した有機溶媒を留去する工程。

[0053] 以下、これらの詳細について説明する。

[0054] (7-1) PASの生成

本発明では、少なくともスルフィド化剤、ジハロゲン化芳香族化合物、および有機極性溶媒を含む混合物を加熱し反応させてPASを生成する。

[0055] 本発明で混合物を加熱して反応させる温度は、使用する原料の種類や量に依存するため一概に規定できないが、下限として、120℃以上が例示でき

、好ましくは180℃以上、より好ましくは220℃以上、さらに好ましくは240℃以上が例示できる。一方、上限として、350℃以下が例示でき、好ましくは320℃以下、より好ましくは310℃以下、さらに好ましくは300℃以下の範囲を例示できる。混合物を加熱して反応させる温度が上記好ましい範囲では、正常な物性を示すPASをより効率よく得ることができる。

[0056] ここで、混合物を加熱し反応させる温度が、混合物の常圧下における還流温度を超える場合、そのような温度で加熱する方法として、例えば、常圧を超える圧力で混合物を加熱する方法や、耐圧性容器に混合物を入れ、密閉して加熱する方法が例示できる。なお常圧とは、大気の標準状態近傍における圧力のことであり、大気の標準状態とは、約25℃の温度、絶対圧で101kPa近傍の大気圧条件のことである。また、還流温度とは、混合物の液体成分が沸騰と凝縮を繰り返している状態の温度である。また、本発明における反応は、一定の温度で行う反応、段階的に温度を上げていく多段階反応、あるいは連続的に温度を変化させていく形式の反応のいずれでもかまわない。

[0057] また、混合物を加熱して反応させる時間は、使用する原料の種類や量あるいは反応温度にも依存するので一概に規定できないが、下限として、0.5時間以上が好ましく、1時間以上がより好ましく例示できる。また、上限として、20時間以内が好ましく、10時間以内がより好ましく例示できる。混合物を加熱して反応させる時間が上記した好ましい範囲では、原料を十分に反応消費でき、より短時間で効率よくPASの製造を行うことができる。

[0058] また、反応系内の圧力は、混合物を構成する原料、組成、反応温度、および反応の進行度合いによっても変化するため一意的に規定することはできないが、本発明実施の好ましい形態においては、本発明の反応温度における圧力は、下限として、ゲージ圧で0.25MPa以上が好ましく、0.3MPa以上がより好ましく例示できる。また、上限として、5MPa以下が好ましく、3MPa以下がより好ましく、2MPa以下がさらに好ましく例示で

きる。反応系内の圧力が上記した好ましい範囲では、原料であるスルフィド化剤とジハロゲン化芳香族化合物が速やかに反応消費する傾向があり、また、高価な耐圧設備の使用を回避しやすい傾向がある。ここで、反応系内の圧力を上記した好ましい範囲とするため、反応開始前や反応中など随意の段階で、好ましくは反応を開始する前に、不活性ガスにより反応系内を加圧してもかまわない。なお、ここでゲージ圧とは大気圧を基準とした相対圧力のことであり、絶対圧から大気圧を差し引いた圧力差と同意である。

[0059] 本発明では、PASを生成するために、少なくともスルフィド化剤、ジハロゲン化芳香族化合物、および有機極性溶媒を含む混合物を加熱して反応させ、この反応終了後に、次いで工程1を実施する。本発明における「反応の終了」とは、仕込んだジハロゲン化芳香族化合物の転化率が97%以上になるまで反応させた状態を指す。このような転化率までジハロゲン化芳香族化合物を反応させた後に、次いで、後述する工程1を実施することで、得られるPAS中のクロロホルム抽出成分量を低減することができる。なお、本発明ではジハロゲン化芳香族化合物の転化率が97%以上となった時点で反応が終了したと見なすが、さらに反応を継続してジハロゲン化芳香族化合物の転化率をより高める方法も好ましく採用される。その場合、反応におけるジハロゲン化芳香族化合物の転化率のより好ましい範囲としては、下限として、98%以上がより好ましく、98.5%以上がさらに好ましく例示できる。一方、上限については、下記の計算式の都合上、100%を超えることもあり、使用したジハロゲン化芳香族化合物の量によって変化するため一概に規定できないが、使用したジハロゲン化芳香族化合物が全て転化した場合の転化率が好ましい上限と言える。ジハロゲン化芳香族化合物の転化率が上記した好ましい範囲にある場合、より一層、得られるPAS中のクロロホルム抽出成分量が低減する傾向がある。なお、本発明では、ガスクロマトグラフィーによって反応液中のジハロゲン化芳香族化合物の残存量を見積もり、仕込んだスルフィド化剤、または仕込んだジハロゲン化芳香族化合物の量との割合からジハロゲン化芳香族化合物の転化率を算出する。計算式は以下の通

りである。

(a) ジハロゲン化芳香族化合物をスルフィド化剤に対しモル比で過剰に使用した場合

ジハロゲン化芳香族化合物の転化率 (%) = $\frac{[\text{仕込んだジハロゲン化芳香族化合物の量 (モル)} - \text{ジハロゲン化芳香族化合物の残存量 (モル)}]}{\text{仕込んだスルフィド化剤の量 (モル)} \times 100}$

(b) 上記 (a) 以外の場合

ジハロゲン化芳香族化合物の転化率 (%) = $\frac{[\text{仕込んだジハロゲン化芳香族化合物の量 (モル)} - \text{ジハロゲン化芳香族化合物の残存量 (モル)}]}{\text{仕込んだジハロゲン化芳香族化合物の量 (モル)} \times 100}$

ここで、仕込んだスルフィド化剤の量とは、反応の開始時点で系内に存在したスルフィド化剤の量を指し、反応の開始前に脱水操作によって一部のスルフィド化剤が硫化水素として系外に除去された場合は、飛散した硫化水素のモル数を考慮した上で、反応の開始時点で系内に存在したスルフィド化剤の量を見積もる。

[0060] また、仕込んだジハロゲン化芳香族化合物の量とは、反応の開始時点で系内に存在したジハロゲン化芳香族化合物の量を指し、反応の開始前に脱水操作によって一部のジハロゲン化芳香族化合物が系外に除去された場合は、飛散したモル数を考慮した上で、反応の開始時点で系内に存在したジハロゲン化芳香族化合物の量を見積もる。

[0061] (7-2) 工程 1

本発明における工程 1 は、PAS を生成する反応で得られた反応混合物から有機極性溶媒を留去させて PAS を含む固形分を得る工程である。この操作で得られる固形物には、PAS だけでなく副生塩や未反応のスルフィド化剤などの水溶性物質も含まれる。この操作によって、有機極性溶媒を簡便に回収することができ、PAS 製造にかかるコストを抑制できる傾向がある。

[0062] 反応混合物から有機極性溶媒を留去させて PAS を含む固形分を得る方法に特に制限はないが、例えば、得られた反応混合物を有機極性溶媒の沸点以

上に加熱することで有機極性溶媒を留去させる方法や、容器下部に抜き出し口を備えた耐圧反応器を用いて密閉状態で反応混合物の加熱を行い、反応混合物を常圧における沸点以上に加熱された状態から容器下部の抜き出し口を開いて常圧もしくは減圧雰囲気中に反応混合物を抜き出すことで、有機極性溶媒を瞬時に気化させて留去する方法（フラッシュ法）などが例示できる。

[0063] 工程1で有機極性溶媒を留去する温度は、使用した有機極性溶媒の沸点以上であれば特に制限はないが、下限としては、200℃以上が好ましく、220℃以上がより好ましく、220℃を超える温度がさらに好ましく例示できる。一方、上限としては、250℃以下が好ましく、240℃以下がより好ましく例示できる。工程1で有機極性溶媒を留去する温度が上記の好ましい範囲では、比較的短時間で有機極性溶媒の留去が完了し、また、生成したPASの粒子どうしが融着することを防止でき、フラッシュ後に得られる固形分が大きな塊とならず、取り扱い易い粉粒状になりやすい傾向がある。さらに、得られるPAS粒子の比表面積が増大する傾向があり、この効果により、後述する工程3においてPASを有機溶媒で洗浄した場合に、PAS中のクロロホルム抽出成分量をより低減させやすい傾向がある。ここで、工程1で有機極性溶媒を留去する温度とは、容器の温度ではなく、内温を意味する。

[0064] 上述の反応混合物を有機極性溶媒の沸点以上に加熱することで有機極性溶媒を留去させる場合の圧力条件は、常圧、減圧、加圧のいずれの条件も採用できるが、減圧条件を採用することが好ましい。このような好ましい圧力条件では、有機極性溶媒の留去速度を速めることができ、また、有機極性溶媒と併せてオリゴマー成分やその他の揮発性不純物が除去される付加的な効果が得られる傾向がある。

[0065] また、上述したフラッシュ法を採用する場合も条件に特に制限はないが、好ましい条件として、通常250℃以上、0.8MPa以上の高温高压状態とした反応混合物を、約290℃、5kg/cm²以上20kg/cm²以下に調節した高温高压スチームを50kg/hr以上5,000kg/hr以

下の流速で通じた気流中へ放出する方法が例示できる。このときの反応混合物の供給速度は0.5 kg/h以上5,000 kg/h以下の範囲が好ましい。このような好ましい方法では、スチームに同伴させてオリゴマー成分やその他の揮発性不純物を効率よく除去できる傾向があり、また、フラッシュ後に得られる固形分が大きな塊とならず、取り扱い易い粉粒状になりやすい傾向がある。

[0066] また、フラッシュ法において反応混合物を抜き出す容器の温度は、使用した有機極性溶媒の常圧における沸点以上であれば特に制限はないが、下限としては、200℃以上が好ましく、220℃以上がより好ましく例示できる。一方、上限としては、250℃以下が好ましく、240℃以下がより好ましく例示できる。フラッシュ法において反応混合物を抜き出す容器の温度が上記の好ましい範囲では、比較的短時間で有機極性溶媒の留去が完了し、また、生成したPASの粒子どうしが融着することを防止でき、フラッシュ後に得られる固形分が大きな塊とならず、取り扱い易い粉粒状になりやすい傾向がある。さらに、得られるPAS粒子の比表面積が増大する傾向があり、この効果により、後述する工程3においてPASを有機溶媒で洗浄した場合に、PAS中のクロロホルム抽出分量をより低減させやすい傾向がある。

[0067] 上述の通り、工程1では反応で得られた反応混合物から有機極性溶媒を留去させてPASを含む固形分を得るが、この操作の優れた点としては、有機極性溶媒の回収を低コストで実施できる点が挙げられる。得られた反応混合物中には、PASだけでなく副生塩や未反応のスルフィド化剤などの水溶性物質も含まれるため、PAS回収の過程では少なからず水洗を実施する必要があるが、その過程で生じる濾液には水、水溶性物質および有機極性溶媒の全てが混入する場合が多い。そのような濾液から蒸留操作などによって有機極性溶媒を回収する場合、水は蒸発潜熱が大きい物質であるため多大なコストがかかり、結果的にPAS製造コストが著しく増大する傾向がある。本発明では最初に有機極性溶媒の回収を行うことで上述の事態を回避できるため、PASを低コストで製造することが可能である。

[0068] (7-3) 工程2

本発明における工程2は、工程1に次いで、PASを含む固形分を水で洗浄し、水溶性物質を除去する工程である。工程1において有機極性溶媒を除去した後に得られた固形分には、PASだけでなく副生塩や未反応のスルフィド化剤などの水溶性物質が含まれるため、続く工程2において水洗浄することで、それらの水溶性物質を除去する。

[0069] PASを含む固形分を水で洗浄して水溶性物質を除去する方法に特に制限はないが、例えば、PASを含む固形分に水を加えてスラリー化した後に濾過や遠心分離などの操作によって固液分離し、固形分としてPASを分離回収することで、水溶性物質を濾液側に除去する方法や、PASを濾材上に敷き詰め、その上から水をかけ洗う方法などが例示できる。なお、上述のスラリー化操作においては、効率的に水溶性物質を除去する観点から、攪拌を行うことが好ましい。

[0070] PASを含む固形分を水で洗浄して水溶性物質を除去する際、PAS量に対する水量の浴比（重量浴比）に特に制限はないが、下限としては、PAS重量に対する浴比で1以上が例示でき、2以上が好ましく、3以上がより好ましく例示できる。一方、上限としては、PAS重量に対する浴比で100以下が例示でき、50以下が好ましく、20以下がより好ましく例示できる。PASを含む固形分を水で洗浄して水溶性物質を除去する際の浴比が上記の好ましい範囲では、効率よく水溶性物質を除去できる傾向がある。また、スラリー化後に濾過や遠心分離などの操作によって固液分離する場合、短時間で処理できる傾向がある。

[0071] PASを含む固形分を水で洗浄して水溶性物質を除去する際の温度（スラリー温度）に特に制限はないが、下限としては、0℃以上が例示でき、100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましく、170℃以上がさらに好ましく、180℃以上がより一層好ましく例示できる。一方、上限としては、250℃以下が例示でき、220℃以下が好ましく、200℃以下がより好ましく例示できる。PASを水で洗浄して水溶性物質を除去する際の温

度が上記の好ましい範囲では、装置の内圧が過度に上がりすぎることなく、P A Sの粒子内部に抱き込まれた水溶性物質についても効率よく抽出できる傾向がある。なお、水の沸点以上に温度を上げる方法に特に制限はないが、例えば、耐圧性容器にP A Sと水を入れてスラリー化し、密閉して加熱する方法が例示できる。

[0072] また、P A Sを含む固形分を水で洗浄して水溶性物質を除去する際の攪拌時間に特に制限はないが、下限として0.1分以上が例示でき、1分以上が好ましい。また、上限として3時間以下が例示でき、1時間以下が好ましい。P A Sを水で洗浄して水溶性物質を除去する際の攪拌時間が上記の好ましい範囲では、P A Sに含まれる水溶性物質を効率よく抽出できる傾向がある。

[0073] また、P A Sを含む固形分を水でスラリー化した後に濾過や遠心分離などの操作によって固液分離する際の固液分離装置内の温度にも特に制限はないが、下限としては、0℃以上が例示でき、20℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましい。一方、上限としては、100℃以下が例示できる。固液分離装置内の温度が上記の好ましい範囲では、常圧における水の沸点や融点に影響されることなく、簡便な装置を用いて固液分離操作を行うことができる。

[0074] また、P A Sを含む固形分を水で洗浄して水溶性物質を除去する操作の回数についても特に制限はないが、操作の回数が1回の場合、分離後に得られる固形分中の母液に由来して水溶性物質が残留しやすい傾向があるため、2回以上の洗浄操作を行うことが好ましく採用される。このように複数回の洗浄操作を行うことで、より一層水溶性物質を除去することが可能となる。

[0075] また、P A Sを含む固形分を水で洗浄して水溶性物質を除去する際の雰囲気は、大気下で実施して何ら問題ないが、末端基の分解や酸化を防止する観点では非酸化性条件で行うことが好ましい。この場合、窒素、ヘリウム、及びアルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましく、特に、経済性及び取扱いの容易さの観点からは窒素雰囲気下がより好ましい。

[0076] また、PASを含む固形分を水で洗浄する際、使用する水に酸を添加して洗浄する方法も、PASに含まれる金属含有量が低減する傾向があり、好ましく採用される。添加する酸は、PASを酸化・分解・劣化させる作用を示さないものであれば特に制限はなく、無機酸や有機酸のいずれも使用できる。この時、酸洗浄中のスラリーpHが7未満となるような条件で酸洗浄を行うことが好ましく、無機酸および有機酸から選ばれる酸の種類、添加量を調整して制御する。添加する酸としては、例えば酢酸、塩酸、希硫酸、リン酸、珪酸、炭酸およびプロピル酸などが例示でき、これらの酸は単独で使用しても混合して使用しても良い。中でもコストの観点から酢酸や塩酸が好ましく用いられる。なお、酸を添加して水洗浄した後は、通常の水による洗浄を少なくとも1回以上追加で実施して、添加した酸がPAS中に残留しないようにすることが好ましい。

[0077] また、酸を添加してPASの水洗浄を行う際の雰囲気は、PASの末端基の分解や酸化を抑制するため、不活性雰囲気下とすることが望ましい。

[0078] また、工程2では、水による洗浄を経てPASが湿潤状態となるが、この後にPASの乾燥を実施することも可能である。水はPAS中のクロロホルム抽出成分の貧溶媒であるため、工程2でPASを乾燥しておくことで、続く工程3においてPASを有機溶媒で洗浄する際に、洗浄効果が増大しやすい傾向がある。なお、工程3で用いる有機溶媒が非水溶性である場合は、PASが乾燥状態であっても湿潤状態であっても洗浄効果が変わらない傾向があるため、必ずしも工程2においてPASの乾燥を行う必要はない。

[0079] 工程2においてPASを水で洗浄した後に乾燥を行う場合、乾燥温度が高すぎるとPAS粒子どうしが融着して比表面積が小さくなり、後述する工程3において十分な洗浄効果を発揮できない傾向がある。よって、乾燥温度の下限としては70℃以上が好ましく、100℃以上がより好ましく、120℃以上がさらに好ましく例示できる。また上限としては170℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましく例示できる。PASの乾燥温度が上記の好ましい範囲では、乾燥後のPASの比表面積が大きくなり、後述する工程

3において十分にPAS中のクロロホルム中の抽出成分を洗浄除去しやすい傾向がある。また、短時間で効率よく乾燥できる傾向がある。また、乾燥時の雰囲気は非酸化性条件であることが望ましく、窒素、ヘリウム、およびアルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましく、特に、経済性および取扱いの容易さの観点からは窒素雰囲気下がより好ましい。このような雰囲気下でPASを乾燥することで、PASの酸化による変性を防止できる傾向がある。

[0080] また、工程2においてPASを水で洗浄した後に乾燥する場合、その時間に特に制限はないが、下限として0.5時間以上が例示でき、1時間以上が好ましく例示できる。また上限として50時間以下が例示でき、20時間以下が好ましく、10時間以下がより好ましく例示できる。PASの乾燥時間が上記の好ましい範囲では、PASを工業的に効率よく製造することができる。

[0081] ここで、工程2においてPASを水で洗浄した後に乾燥する場合、使用する乾燥機に特に制限はなく、一般的な真空乾燥機や熱風乾燥機を使用することができ、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置、流動層乾燥機などを使用することも可能である。なお、PASを効率よく均一に乾燥させるという観点では、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を使用して乾燥することが好ましい。

[0082] (7-4) 工程3

本発明における工程3は、工程2に次いで、PASを有機溶媒で洗浄し、PAS中のクロロホルム抽出成分量を1.7重量%以下とする工程である。本発明の好ましい方法でPAS製造を行った場合、(特に、反応時に使用した有機極性溶媒量に影響を受ける傾向があるが、)工程2を終了した時点で、PAS中のクロロホルム抽出成分量は2.0重量%以上5.0重量%以下となる場合が多い。上述の通り、このPAS中のクロロホルム抽出成分はPASを成形加工した際の金型汚れの主な原因物質であることが確認されているため、工程3を実施してPAS中のクロロホルム抽出成分の含有率を低減

することで、成形加工時の金型汚れを低減することが可能となる。

[0083] 工程3では、PASを有機溶媒で洗浄することで、PAS中のクロロホルム抽出成分量を1.7重量%以下とする必要がある。PAS中のクロロホルム抽出成分量が1.7重量%を超える場合、PASを成形加工した際の金型汚れが明確に改善されず、本発明の効果が得られない。なお、PAS中のクロロホルム抽出成分量の下限としては、金型汚れを低減する観点から少なければ少ないほど好ましいため、クロロホルム抽出成分がPAS中に全く含まれない0重量%が最も好ましい。一方、上限としては、1.2重量%以下がより好ましく、0.9重量%以下がさらに好ましい。PAS中のクロロホルム抽出成分量が上記の好ましい範囲では、PASを成形加工した際の金型汚れがより明確に改善される傾向がある。

[0084] 工程3においてPASの洗浄に使用する有機溶媒としては、PAS中のクロロホルム抽出成分の溶解性が高い一方で、PASの溶解性が低く、かつPASを酸化・分解・劣化させる作用を示さないものであれば特に制限はなく、例えばN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルイミダゾリジノンなどのアミド系極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテルなどのエーテル系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、アセトニトリルなどのニトリル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、p-キシレンなどの脂肪族・芳香族炭化水

素系溶媒などが例示できるが、中でもN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、クロロホルム、1-クロロナフタレン、トルエン、p-キシレンはPAS中のクロロホルム抽出成分の溶解性が高い傾向があるため好ましく採用することができ、さらに、PASの重合溶媒としても使用される場合が多いN-メチル-2-ピロリドンが、入手容易性の観点から特に好ましく採用される。また、これら有機溶媒は、単独で使用してもよいが、2種類以上の混合溶媒として使用してもよい。

[0085] ここで、本発明におけるPAS中のクロロホルム抽出成分量は、以下の方法で測定する。まず、PAS 10gを量り取ってクロロホルム100gで3時間ソックスレー抽出を行う。その抽出液からクロロホルムを留去した後の重量を測定し、仕込みポリマー重量に対する割合を求め、クロロホルム抽出成分量とする。

[0086] なお、本発明における工程4は、不活性ガスをフローしながら加熱して工程3で使用した有機溶媒を留去する工程であるが、本発明の好ましい条件で工程4を実施する場合、この工程4の実施前後でPAS中のクロロホルム抽出成分量はほとんど変化しない。よって、本発明における工程3実施後のPAS中のクロロホルム抽出成分量は、工程4実施後のPAS中のクロロホルム抽出成分量で評価した。

[0087] また、工程3において、有機溶媒で洗浄する前のPASの水分含有量は30重量%以下であることが好ましい。水はPAS中のクロロホルム抽出成分の貧溶媒であるため、PASの水分含有量を低減しておくことでPASを有機溶媒で洗浄した際にクロロホルム抽出成分をより低減させやすい傾向がある。なお、工程3におけるPASの洗浄に使用する有機溶媒がクロロホルムやトルエンなどの非水溶性の有機溶媒である場合は、PASの水分含有量によらずに安定した洗浄効果が得られる傾向があるため、必ずしもPASの水分含有量を30重量%以下にする必要はないが、入手容易性の観点から特に好ましい洗浄溶媒であるN-メチル-2-ピロリドンが水溶性の有機溶媒である点を考慮すると、PAS中の水分量を低減しておくことはより好ましい

方法と言える。ここで、有機溶媒で洗浄する前のPASの水分含有量の下限としては、洗浄効果を高めるためには少なければ少ないほど好ましく、水分がPAS中に全く含まれない0重量%が最も好ましい。一方、上限としては、10重量%以下がより好ましく、5重量%以下がさらに好ましく、1重量%以下がより一層好ましく例示できる。工程3において、有機溶媒で洗浄する前のPASの水分含有量が上記の好ましい範囲では、水溶性の有機溶媒をPAS洗浄に使用する場合において、PAS中のクロロホルム抽出成分量をより低減しやすい傾向がある。なお、水分含有量を30重量%以下とする方法としては、先に述べたとおり、工程2の水による洗浄の後にPASの乾燥を実施する方法が挙げられる。

[0088] ここで、本発明におけるPASの水分含有量測定は、日本工業規格JIS K 7251に準拠し、カールフィッシャー法にて実施する。

[0089] 一般に、粒子を溶媒で洗浄する操作においては、粒子の比表面積が大きいほど洗浄効率が增大する傾向があることが知られているが、本発明の工程3における洗浄においてもそのような傾向がある。具体的には、工程3において、有機溶媒で洗浄する前のPASの比表面積は、下限として $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく例示でき、 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がさらに好ましく例示できる。一方、上限として $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく例示できる。工程3において、有機溶媒で洗浄する前のPASの比表面積が上記の好ましい範囲では、PASを有機溶媒で洗浄した場合に、PAS中のクロロホルム抽出成分量をより低減させやすい傾向がある。

[0090] なお、工程3において有機溶媒で洗浄する前のPASの比表面積は、上述の通り、工程1において反応混合物から有機極性溶媒を留去させる温度、および工程2においてPASを水で洗浄した後に乾燥する場合にはその乾燥温度などによって調整することができる。工程1において反応混合物から有機極性溶媒を留去させる温度の下限としては、 200°C 以上が好ましく、 220°C 以上がより好ましく例示できる。一方、上限としては、 250°C 以下が好ましく、 240°C 以下がより好ましく例示できる。工程1において反応混

合物から有機極性溶媒を留去させる温度が上記の好ましい範囲では、PASの粒子どうしが融着することを防止でき、工程3において有機溶媒で洗浄する前のPASの比表面積を上記した好ましい範囲に調整できる傾向がある。また、(7-3)工程2において述べたとおり、PASを水で洗浄した後に乾燥する場合の乾燥温度は70℃以上170℃以下であることが好ましい。工程2においてPASを水で洗浄した後に乾燥する場合の乾燥温度が上記の好ましい範囲では、PASの粒子どうしが融着することを防止でき、工程3において有機溶媒で洗浄する前のPASの比表面積を上記した好ましい範囲に調整しやすい傾向がある。

[0091] ここで、本発明におけるPASの比表面積の測定方法は、PASを0.2gガラスセルに量り取り、室温で5時間減圧脱気した後、クリプトンガス吸着法により測定し、BET多点法による解析によって求める。

[0092] PASを有機溶媒で洗浄してPAS中のクロロホルム抽出成分を除去する方法に特に制限はないが、例えば、PASに有機溶媒を加えてスラリー化した後に濾過や遠心分離などの操作によって固液分離し、固形分としてPASを分離回収することで、PAS中のクロロホルム抽出成分を濾液側に除去する方法や、PASを濾材上に敷き詰め、その上から有機溶媒をかけ洗う方法などが例示できる。なお、上述のスラリー化操作においては、効率的にPAS中のクロロホルム抽出成分を除去する観点から、攪拌を行うことが好ましい。

[0093] PASを有機溶媒で洗浄してPAS中のクロロホルム抽出成分を除去する際、PAS量に対する有機溶媒量の浴比(重量浴比)に特に制限はないが、下限としては、PAS重量に対する浴比で1以上が例示でき、2以上が好ましく、3以上がより好ましく例示できる。一方、上限としては、PAS重量に対する浴比で100以下が例示でき、50以下が好ましく、20以下がより好ましく例示できる。PASを有機溶媒で洗浄してPAS中のクロロホルム抽出成分を除去する際の浴比が上記の好ましい範囲では、効率よくPAS中のクロロホルム抽出成分を除去できる傾向がある。また、スラリー化後に

濾過や遠心分離などの操作によって固液分離する場合、短時間で処理できる傾向がある。

[0094] P A S を有機溶媒で洗浄して P A S 中のクロロホルム抽出成分を除去する際の温度（スラリー温度）に特に制限はないが、下限としては、0℃以上が例示でき、20℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく例示できる。一方、上限としては、300℃以下が例示でき、250℃以下が好ましく、200℃以下がより好ましく、150℃以下がさらに好ましく例示できる。P A S を有機溶媒で洗浄して P A S 中のクロロホルム抽出成分を除去する際の温度が上記の好ましい範囲では、圧力が過度に上がりすぎることなく、P A S 中のクロロホルム抽出成分を効率よく抽出できる傾向がある。また、P A S を有機溶媒でスラリー化した後に濾過や遠心分離などの操作によって固液分離する際に、固液分離速度が上がり、効率よく処理できる傾向がある。なお、有機溶媒の沸点以上に温度を上げる方法に特に制限はないが、例えば、耐圧性容器に P A S と有機溶媒を入れてスラリー化し、密閉して加熱する方法が例示できる。

[0095] また、P A S を有機溶媒で洗浄して P A S 中のクロロホルム抽出成分を除去する際の攪拌時間に特に制限はないが、下限として0.1分以上が例示でき、1分以上が好ましく、5分以上がより好ましい。また、上限として3時間以下が例示でき、1時間以下が好ましく、30分以下がより好ましい。P A S を有機溶媒で洗浄して P A S 中のクロロホルム抽出成分を除去する際の攪拌時間が上記の好ましい範囲では、クロロホルム抽出成分を効率よく抽出できる傾向がある。

[0096] また、P A S を有機溶媒でスラリー化した後に濾過や遠心分離などの操作によって固液分離する際の固液分離装置内の温度にも特に制限はないが、下限としては、0℃以上が例示でき、20℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく例示できる。一方、上限としては、300℃以下が例示でき、250℃以下が好ましく、200℃以下がより好ましく、150℃以下がさらに好ましく例示できる。固液分離装置内の温度が上記の好ましい範囲では、

高価な耐圧設備を使用せず、簡便な装置を用いて固液分離操作を行うことができる。また、固液分離速度が上がり、効率よく処理できる傾向がある。

[0097] ここで、固液分離の具体的操作としては、濾過や遠心分離などの操作が挙げられるが、固液分離後に得られた固形分に含まれる母液の量を低減するため、固液分離後に固形分を加圧プレスする方法も好ましく採用される。このような操作を付加的に行うことで、固形分に含まれる母液の量が低減され、PASに含まれるPAS中のクロロホルム抽出成分をより低減しやすくなる傾向がある。

[0098] また、PASを有機溶媒で洗浄してPAS中のクロロホルム抽出成分を除去する操作の回数についても特に制限はないが、操作の回数が1回の場合、分離後に得られる固形分中の母液に由来してPAS中のクロロホルム抽出成分が残留しやすい傾向があるため、2回以上の洗浄操作を行うことが好ましく採用される。このように複数回の洗浄操作を行うことで、より一層クロロホルム抽出成分を除去することが可能となる。

[0099] また、PASを有機溶媒で洗浄してPAS中のクロロホルム抽出成分を除去する際の雰囲気は、大気下で実施して何ら問題ないが、末端基の分解や酸化を防止する観点では非酸化性条件で行うことが好ましい。この場合、窒素、ヘリウム、及びアルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましく、特に、経済性及び取扱いの容易さの観点からは窒素雰囲気下がより好ましい。

[0100] (7-5) 工程4

本発明における工程4は、工程3に次いで、PAS1kg当たり0.2L／分以上の流量で不活性ガスをフローしながら加熱して工程3で使用した有機溶媒を留去する工程である。この工程4を行うことにより、成形加工時の金型汚れが少なく、熔融流動性に優れ、かつカップリング剤との反応性が高いPASを得ることができる。

[0101] 工程4において、不活性ガスの流量がPAS1kg当たり0.2L／分より少ない条件で加熱して工程3で使用した有機溶媒を留去する場合、PASが熱変性しやすい傾向があり、PASとカップリング剤との反応性が低下し

て他の樹脂や無機フィラーと熔融混練して得られたコンパウンドの耐加水分解性が上がりにくい傾向がある。ここで、工程4において有機溶媒を留去する際の不活性ガスの流量の下限としては0.4 L/分以上が好ましく、0.8 L/分以上がより好ましく例示できる。また、上限としては50 L/分以下が好ましく、25 L/分以下がより好ましく例示できる。工程4において有機溶媒を留去する際の不活性ガスの流量が上記の好ましい範囲では、よりPASの熱変性を抑えることができ、他の樹脂や無機フィラーと熔融混練して得られたコンパウンドの耐加水分解性がより高まる傾向がある。なお、本発明におけるPASの耐加水分解性評価は、まず押出成形（シリンダー温度320℃、仕込み：PAS：60重量部、チョップドガラス繊維（日本電気硝子株式会社製T-760H）：40重量部、エポキシシランカップリング剤2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン（信越シリコン製KBM-303））を行ってペレットを作成する。次いで得られたペレットを用いてASTM規格（D-638）に準拠した射出成形を行い得られた試験片の引張強度を測定する。続いて水54%、エチレングリコール45%、リン酸二カリウム0.5%、ジエチレングリコール0.5%からなる150℃の液体Xに試験片を168時間浸し、168時間浸した後の試験片について引張強度を測定して引張強度の強度保持率を算出し、この強度保持率をPASの耐加水分解性として評価に用いる。

[0102] ここで、不活性ガスとは化学反応を起こさない安定な気体のことであり、窒素、ヘリウム、アルゴンが好ましく使用できるが、特に経済性及び取扱いの容易さの観点からは窒素を用いることがより好ましい。なお、工程4で有機溶媒を留去する装置内の酸素濃度は、不活性ガスをフローするため必然的に低濃度となる傾向があるが、装置内の酸素濃度の下限としては、PASの酸化を防止するために低ければ低いほど好ましく、酸素が装置内に全く含まれない0体積%が最も好ましい。一方、上限としては、1体積%以下が好ましく、0.1体積%以下がより好ましく、0.01体積%以下がさらに好ましく例示できる。工程4で有機溶媒を留去する装置内の酸素濃度が上記の好

ましい範囲では、PASの酸化による変性をより防止できる傾向がある。

[0103] なお、工程4において有機溶媒を留去する装置内の圧力に特に制限はなく、常圧、減圧、加圧のいずれの条件も採用できるが、減圧、加圧条件を採用するためには当該圧力環境に耐える高価な設備の導入が必要となるため、より経済的にPASを製造する観点から常圧下が好ましい。ここで常圧とは大気の標準状態近傍における圧力のことであり、約25℃近傍の温度、絶対圧で101kPa近傍の大気圧条件のことである。

[0104] また、工程4において、有機溶媒を留去する温度に特に制限はないが、下限として70℃以上が例示でき、100℃以上が好ましく、120℃以上がより好ましく例示できる。また上限として250℃以下が好ましく、230℃以下がより好ましく例示できる。PASの乾燥温度が上記の好ましい範囲では、PASを融着させることなく短時間で効率よく乾燥できる傾向がある。

[0105] また、工程4において有機溶媒を留去する時間に特に制限はないが、下限として0.1時間以上が例示でき、1時間以上が好ましく例示できる。また上限として50時間以下が例示でき、20時間以下が好ましく、10時間以下がより好ましく例示できる。PASの乾燥時間が上記の好ましい範囲では、PASの熱変性を抑えつつ工業的に効率よく製造することができる。

[0106] ここで、工程4において有機溶媒を留去するために使用する乾燥機に特に制限はなく、一般的な真空乾燥機や熱風乾燥機を使用することができ、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置、流動層乾燥機などを使用することも可能である。なお、PASを効率よく均一に乾燥させるという観点では、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を使用して乾燥することが好ましい。

[0107] また、工程3において洗浄に使用した有機溶媒の沸点が高い場合、工程4において有機溶媒を留去する処理が高温かつ長時間化する傾向があるため、これを軽減する目的で、工程4を実施する前に、PASに含まれる有機溶媒をより沸点の低い別の溶媒に置換してから乾燥する方法も好ましく採用される。ここで、置換する溶媒は、洗浄に用いた溶媒と混和する溶媒であれば特

に制限はないが、安価に入手でき、かつ比較的低い沸点を有する観点から、水やアセトンが好ましく採用される場合が多い。PASに含まれる有機溶媒をより沸点の低い別の溶媒に置換する方法としては、PASに置換用の溶媒を加えてスラリー化した後に濾過や遠心分離などの操作によって固液分離する方法や、PASを濾材上に敷き詰め、その上から置換用の溶媒をかけ洗う方法などが例示できる。この操作は、1回実施するだけでも効果は得られるが、2回以上実施して溶媒置換をより進行させることで、乾燥処理をより低温、短時間化しやすい傾向がある。

[0108] なお、本発明における工程4は、不活性ガスをフローしながら加熱して工程3で使用した有機溶媒を留去する工程であるが、本発明の好ましい条件で工程4を実施する場合、この工程4の実施前後でPAS中のクロロホルム抽出成分量はほとんど変化しない。よって、本発明における工程3実施後のPAS中のクロロホルム抽出成分量は、工程4実施後のPAS中のクロロホルム抽出成分量で評価することが可能である。

[0109] (8) その他の後処理

かくして得られたPASは成形加工時の金型汚れが十分に少ないPASとなっているが、金型汚れをより一層低減させるために、工程4の実施後に得られたPASに対し、付加的に熱処理を行う方法（キュアリング法）も好ましく採用することができる。

[0110] この工程4の実施後に得られたPASに対し、付加的に熱処理を行う温度に特に制限はないが、下限として150℃以上が例示でき、160℃以上が好ましく例示できる。また、上限として270℃以下が例示でき、260℃以下が好ましく例示できる。PASの熱処理を行う温度が上記の好ましい範囲では、PASを過度に熱変性させることなく、PASの成形加工時に発生する金型汚れをより一層低減できる傾向がある。また、PASを融着させることなく均一に熱処理しやすい傾向がある。

[0111] また、工程4の実施後に得られたPASに対し、付加的に熱処理を行う時間に特に制限はないが、下限として0.2時間以上が例示でき、0.3時間

以上が好ましく例示できる。また、上限として50時間以下が例示でき、10時間以下が好ましく、6時間以下がより好ましく例示できる。PASの熱処理を行う時間が上記の好ましい範囲では、PASを過度に熱変性させることなく、PASの成形加工時に発生する金型汚れをより一層低減できる傾向がある。

[0112] ここで、工程4の実施後に得られたPASに対し、付加的に熱処理を行う場合、使用する装置に特に制限はなく、一般的な真空乾燥機や熱風乾燥機を使用することができ、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置、流動層乾燥機などを使用することも可能である。なお、PASを効率よく均一に熱処理するという観点では、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を使用して熱処理することが好ましい。また、工程4の実施後に得られたPASに対し、付加的に熱処理を行う際の雰囲気は、末端基の分解や酸化を防止する観点では非酸化性条件で熱処理することが好ましいが、この熱処理はPASの熔融粘度を高める目的で行う場合もあり、その場合はある程度の酸素を含有する雰囲気下で熱処理する場合もある。この場合の酸素濃度としては、下限として0.5体積%以上が例示でき、1体積%以上が好ましく例示できる。一方、上限として50体積%以下が例示でき、25体積%以下が好ましく、15体積%以下がさらに好ましく例示できる。PASの熱処理を行う際の雰囲気中酸素濃度が上記の好ましい範囲では、PASを過度に熱変性させることなく、PASの熔融粘度を所望の粘度に制御しやすい傾向がある。また、工程4の実施後に得られたPASに対し、付加的に熱処理を行う際の気流は、効率よく熱処理を進める観点から、ある程度の流速で気流を流すことが好ましい。この流速としては、下限として樹脂1kgに対し0.1L/分以上が例示できる。一方、上限として樹脂1kgに対し50L/分以下が例示でき、30L/分以下が好ましく、15L/分以下がより好ましく例示できる。PASの熱処理を行う際の気流の流速が上記の好ましい範囲では、PASを効率よく熱処理できる傾向がある。

[0113] (9) 本発明で得られたPASの特性

本発明の方法で得られたPASは成形加工時に金型に付着・堆積するような比較的揮発性の低い（沸点の高い）オリゴマー成分が低減されているため、金型汚れが少ない特長を有している。これにより、PASを成形加工する際に用いた金型のメンテナンス頻度を減らすことができPASの成形加工における生産性向上が期待できる。また、本発明の方法で得られたPASは、車のランプリフレクターやプロジェクター周りなど、高温下で使用される用途においても周囲に存在するレンズパーツを曇らせる問題が発生しないため、それらの用途に好ましく用いることが可能である。ここで、本発明におけるPASの金型汚れ評価については、まず押出成形（シリンダー温度320℃、仕込み：PAS：60重量部、チョップドガラス繊維（日本電気硝子株式会社製T-760H）：40重量部）を行ってペレットを作成し、次いで得られたペレットを、シリンダー温度325℃の住友重機械工業社製射出成形機（SE-30D）に供給し、成形品サイズ：最大長さ55mm、幅20mm、厚み2mm、ゲートサイズ：幅2mm、厚み1mm（サイドゲート）、ガスベント部最大長さ20mm、幅10mm、深さ5μmのガス評価用金型を130℃に加熱してセットし1,000ショットの連続成形を実施する。その後ガスベント部の付着物を回収して重量測定することで評価する。

[0114] また、本発明の方法で得られたPASは成型加工時に金型に付着・堆積しない比較的揮発性の高いオリゴマー成分も同時に低減されており、加熱時のガス発生量も低減される傾向がある。具体的には、PASを320℃で2時間加熱した際に捕集されるガス量が、仕込んだPAS重量に対して0.10重量%以上0.75重量%以下となる傾向がある。このPASを加熱した際に発生するガスは臭気の原因物質であるため、本発明で得られたPASのガス量が上記範囲に低減にされることで、PASを成形加工する際の作業環境が改善される効果も得られるので、好ましい。ここで、本発明におけるPASのガス発生量測定は、まずPAS3gを腹部100mm×25mmφ、首部255mm×12mmφ、肉厚1mmのガラスアンプル内に入れて真空封管する。次いでこのアンプルの胴部をアサヒ理化製作所製セラミックス電気

管状炉 A R F - 3 0 K に挿入し、アンプルの首部が管状炉外に突き出た状態で 3 2 0 ° C 2 時間加熱する。その後アンプルを取り出し、ガス成分が付着したアンプルの首部をヤスリで切断して重量を測定する。さらに、切断した首部をクロロホルムで洗浄し、乾燥後に再度重量を測定する。この切断した首部のクロロホルム洗浄前後の重量差を元の P A S の重量で割った値をガス発生量として評価に用いる。

[0115] 本発明の方法で得られた P A S は、サイズ排除クロマトグラフィー（S E C）の一種であるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）により分子量を測定すると、分子量分布が従来の P A S には見られない特徴的な形状を示すことがわかっている。具体的には、分子量分布曲線における分子量 1 0 0 から 1 0 , 0 0 0 までの累積積分値を 1 0 0 とした時の分子量 4 , 0 0 0 における累積積分値が 4 8 以上 5 3 以下となるような分子量分布の形状を示す。例えば、特許文献 2 に示すようなクエンチ法による P A S の製造方法は、P A S を重合後に P A S 粒子析出前に系内に注水してから徐冷することで P A S 粒子径を大きく成長させる操作を行うが、このような処理を行うと P A S 粒子が多孔質化しやすく、有機溶媒で洗浄することで金型汚れの原因物質には該当しないオリゴマー成分まで必要以上に洗浄除去される傾向がある。このクエンチ法によって得られた P A S は、分子量分布曲線における分子量 1 0 0 から 1 0 , 0 0 0 までの累積積分値を 1 0 0 とした時の分子量 4 , 0 0 0 における累積積分値が 4 8 未満となるような分子量分布の形状を示し、成形加工時の金型汚れは少ないが熔融流動性が低く、成形加工性が低い材料となる傾向がある。一方で、特許文献 3 に示すようなフラッシュ法による P A S の製造方法は、P A S を重合後に高温状態の反応系を常圧あるいは減圧下の容器にフラッシュして重合溶媒を留去するが、この方法の最大の利点は安価に P A S を製造できる点にあると広く認識されており、あえて付加的なコストをかけて有機溶媒による洗浄操作を行うというアイデアに着想することがない。このフラッシュ法によって得られた P A S は、分子量分布曲線における分子量 1 0 0 から 1 0 , 0 0 0 までの累積積分値を 1 0 0 と

した時の分子量4,000における累積積分値が53より大きくなるような分子量分布の形状を示し、熔融流動性は高いが、成形加工時の金型汚れが多い材料となる傾向がある。上記した従来のPASに対し、本発明の方法で得られたPASは成形加工時の金型汚れが少ない点と、熔融流動性が高い点を両立する材料となっており、より成形加工性に優れた材料であると言える。ここで、本発明におけるPASの熔融流動性評価は、ASTM-D1238-70に準拠してメルトフローレート（10分当たりの樹脂吐出量）を測定し、その値を比較することで行った。

[0116] また、本発明の方法で得られたPASは、PASのメルトフローレートをMFR1とし、PASとエポキシシランカップリング剤とを重量比100:1で混合して315.5℃で5分間加熱後のメルトフローレートをMFR2とした場合に、MFR2/MFR1で表す変化率が0.085以下となる。これは、PASとエポキシシランカップリング剤が反応して熔融粘度が増大することを意味しており、この変化率が小さいほど熔融粘度が増大することを意味する。MFR2/MFR1で表す変化率が0.085を超える場合、他の樹脂や無機フィラーと熔融混練してコンパウンドとした場合に耐加水分解性に劣る問題がある。このようなPASを得るためには、本発明の工程4においてPAS1kg当たり0.2L/分以上の流量で不活性ガスをフローしながら加熱して工程3で使用した有機溶媒を留去する必要がある。このようにエポキシシランカップリング剤と反応して熔融粘度が大きく増大するPASは、他の樹脂や無機フィラーと熔融混練してコンパウンドとした場合に耐加水分解性が向上する傾向があり、耐加水分解性が要求される用途において好ましく用いることができる。ここで、MFR2/MFR1で表す変化率の下限に特に制限はないが、0.0001以上が例示でき、0.001以上が好ましく0.002以上がより好ましく例示できる。また、上限としては上記のとおり0.085以下とするものであり、0.070以下が好ましく、0.060以下がより好ましく例示できる。MFR2/MFR1で表す変化率が上記の好ましい範囲では、PASを他の樹脂や無機フィラーと熔融混

練してコンパウンドとした場合に、耐加水分解性がより向上する傾向があり、耐加水分解性が要求される用途において特に好ましく用いることができる。ここで、本発明におけるMFR2/MFR1で表す変化率は、まずASTM-D1238-70に準拠してPASのメルトフローレートを測定してMFR1を求め、次いでPAS1gと2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(信越シリコン製KBM-303)0.01gを乳鉢と乳棒を用いて混合した混合物についてメルトフローレートを測定してMFR2を求め、MFR2/MFR1を計算することで算出する。

[0117] また、本発明の方法で得られたPASは粒子形状を有し、その当該PAS粒子のメディアン径D50は1 μ m以上400 μ m以下となることが好ましい。このような粒子径にするには、重合をフラッシュ法で行うと粒子が瞬時に生成し、結晶成長が十分に進行しないため容易に粒子のメディアン径D50を上記好ましい範囲に制御することができる。このメディアン径D50は、本発明の工程1(フラッシュ)を行った後、工程2、3、4を経る間に、粒子どうしの凝集や融着など若干の変化を経て決定される。本発明で得られるPASは、従来のクエンチ法で製造されるPASに比べると粒子径が小さいが、このようなPASは他の樹脂や無機フィラーと熔融混練する際により速やかに融解して均一化しやすい傾向がある。

[0118] ここで、本発明におけるPASのメディアン径D50は、N-メチル-2-ピロリドンを分散溶媒として、レーザー粒度分布計を用いて測定する。

[0119] また、本発明の方法で得られたPASは、降温結晶化温度が210℃以上250℃以下となる傾向がある。本発明の方法で得られたPASは一般的なPASと比較して結晶性が高い傾向があるため、樹脂の射出成形用途では特に好ましく用いることができる。一般に、射出成形では、熔融状態から冷却・固化する過程で降温結晶化温度域における降温速度が遅いほど結晶化が促進されることが知られており、結晶性の低い樹脂は、冷却速度が速くならないように金型温度を高め設定することが多いが、本発明の方法で得られたPASは結晶性が高い傾向があるため、比較的低い金型温度でも結晶化が十

分進行し、効率よくPASを成形加工することが可能である。本発明の好ましい方法で得られたPASの降温結晶化温度は重合条件や洗浄条件によって変動するが、下限としては210℃以上となる傾向があり、220℃以上となる傾向がより大きい。また、上限としては250℃以下となる傾向があり、240℃以下となる傾向がより大きい。

[0120] また、本発明の方法で得られたPASは、成形加工前の粉粒状態で結晶化度が高い傾向があるため、PASを粉粒状のまま使用する用途、例えば、充填材、吸着剤、塗料といった用途にも好ましく用いることができる。一般に、PASの結晶化度を高める後処理方法として、ガラス転移温度より少し高い温度でアニール処理を行う方法が知られているが、本発明の工程3においてPASを有機溶媒で洗浄すると、PAS粒子内部に溶媒が浸透して溶媒結晶化が進み、PASの結晶化度が上がる傾向が見られる。よって、本発明で得られたPASはアニール処理を実施せずとも結晶化度が高いため、優れた耐熱性、耐薬品性、機械的性質をもった粉粒状樹脂材料として好ましく用いることが可能である。

[0121] また、本発明の方法で得られたPASは、樹脂の射出成形用のみならず、樹脂の押出成形、繊維、シート、フィルムおよびパイプの成形品としても幅広く利用可能である。本発明の方法で得られたPASは、繊維、シート、フィルムおよびパイプ形状の成形時においてもその口金やダイに対する汚れ低減の効果を奏するものである。

[0122] 本発明の方法で得られたPASは単独で用いてもよいし、所望に応じてガラス繊維、炭素繊維、酸化チタン、炭酸カルシウムなどの無機充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤などを添加することもでき、ポリアミド、ポリスルホン、ポリフェニレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、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、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、エポキシ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、酸無水物基などの官能基を有するオレフィン系コポリマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリエーテルエ

ステルエラストマー、ポリエーテルアミドエラストマー、ポリアミドイミド、ポリアセタール、ポリイミドなどの他の樹脂を配合して使用しても良い。これらの材料を配合することで、耐熱性、機械強度といった材料物性が向上する傾向がある。

実施例

[0123] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。これらの例は例示的なものであって限定的なものではない。

[0124] <ジハロゲン化芳香族化合物量測定>

反応液中のジハロゲン化芳香族化合物量測定（例えばp-ジクロロベンゼンの定量）は、ガスクロマトグラフィー（GC）を用いて以下の条件にて実施した。

装置：（株）島津製作所製 GC-2010

カラム：J & W Scientific社製 DB-5 0.32mm×30m (0.25 μ m)

キャリアーガス：ヘリウム

検出器：水素炎イオン化検出器（FID）。

[0125] <比表面積測定>

PASの比表面積（ m^2/g ）測定は、PASを0.2gガラスセルに入れ、室温で5時間減圧脱気した後、クリプトンガス吸着法により以下の条件にて実施した。

装置：日本ベル（株）製 BELSORP-max

吸着質：Kr

測定温度：77K（液体窒素温度）

測定モード：等温での吸着過程

解析法：BET多点法。

[0126] <水分含有量測定>

PASの水分含有量（重量%）測定は、日本工業規格JIS K 7251に準拠し、カールフィッシャー法にて実施した。

[0127] <分子量測定および分子量分布形状の評価方法>

PASの分子量測定は、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）の一種であるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により実施した。測定試料は、PAS 5 mg に1-クロロナフタレン 5 g を加えて 250℃ に加熱して溶解させ、この溶液を室温まで冷却してスラリー状とし、メンブレンフィルター（孔径 0.1 μm）でろ過することで調製した。調製した試料を下記条件でGPC測定し、ポリスチレン換算で数平均分子量（Mn）と重量平均分子量（Mw）を算出した。

装置：（株）センシュエ科学製 SSC-7110

カラム名：Shodex UT806M×2

溶離液：1-クロロナフタレン

検出器：示差屈折率検出器

カラム温度：210℃

プレ恒温槽温度：250℃

ポンプ恒温槽温度：50℃

検出器温度：210℃

流量：1.0 mL/分

試料注入量：300 μL。

[0128] PASの分子量分布形状の評価は、上記GPC測定によって得られたクロマトグラムの濃度分率を順次積算し、横軸に分子量（対数値）、縦軸に濃度分率の積算値をプロットし、まず積分分子量分布曲線を作成し、この積分分子量分布曲線の横軸の分子量値が100から10,000の範囲を切り出し、分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量100から4,000までの累積積分値を算出し、この値を分子量分布形状とした。

[0129] <クロロホルム抽出成分量の測定>

PAS中のクロロホルム抽出成分量は、PAS 10 g を量り取ってクロロホルム 100 g で3時間ソックスレー抽出を行い、この抽出液からクロロホ

ルムを留去後に得られた成分の重量を測定し、仕込みポリマー重量に対する割合で算出した（重量％）。

[0130] なお、本発明における工程4は、不活性ガスをフローしながら加熱して工程3で使用した有機溶媒を留去する工程であるが、本発明の好ましい条件で工程4を実施する場合、この工程4の実施前後でPAS中のクロロホルム抽出成分量はほとんど変化しないので、本発明における工程3実施後のPAS中のクロロホルム抽出成分量は、工程4実施後のPAS中のクロロホルム抽出成分量で評価した。

[0131] <ガス発生量測定>

PASのガス発生量測定は、まずPAS 3gを腹部100mm×25mmφ、首部255mm×12mmφ、肉厚1mmのガラスアンプル内に入れて真空封管した。次いでこのアンプルの胴部を（株）アサヒ理化製作所製セラミックス電気管状炉ARF-30Kに挿入し、アンプルの首部が管状炉外に突き出た状態で320℃2時間加熱した。その後アンプルを取り出し、ガス成分が付着したアンプルの首部をヤスリで切断して重量を測定した。さらに、切断した首部をクロロホルムで洗浄し、乾燥後に再度重量を測定した。この切断した首部のクロロホルム洗浄前後の重量差を元のPASの重量で割った値をガス発生量（重量％）として評価に用いた。

[0132] <金型汚れ評価>

PASの金型汚れ評価については、まず押出成形（シリンダー温度320℃、仕込み：PAS：60重量部、チョップドガラス繊維（日本電気硝子（株）製T-760H）：40重量部）を行ってペレットを作成し、次いで得られたペレットを、シリンダー温度325℃の住友重機械工業（株）製射出成形機（SE-30D）に供給し、成形品サイズ：最大長さ55mm、幅20mm、厚み2mm、ゲートサイズ：幅2mm、厚み1mm（サイドゲート）、ガスベント部最大長さ20mm、幅10mm、深さ5μmのガス評価用金型を130℃に加熱してセットし1,000ショットの連続成形を実施した。その後ガスベント部の付着物を回収して重量測定することで評価した（

mg / 1, 000 shot)。

[0133] <溶融流動性評価>

PASの溶融流動性評価は、ASTM-D1238-70に準拠してメルトフローレート（10分当たりの樹脂吐出量：g / 10min）を測定し、その値を比較することで行った。

装置：（株）東洋精機製作所製メルトインデクサー（長さ8.0mm、穴直径2.095mmのオリフィス使用）

荷重：5,000g

サンプル量：7g

温度：315.5℃（溶融時間5分間）

<耐加水分解性評価>

PASの耐加水分解性評価は、まず押出成形（シリンダー温度320℃、仕込み：PAS：60重量部、チョップドガラス繊維（日本電気硝子（株）製T-760H）：40重量部、エポキシシランカップリング剤2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製KBM-303））を行ってペレットを作成し、次いで得られたペレットを用いてASTM規格（D-638）に準拠した射出成形を行い得られた試験片の引張強度を測定した。続いて水54%、エチレングリコール45%、リン酸二カリウム0.5%、ジエチレングリコール0.5%からなる150℃の液体に試験片を168時間浸し、168時間浸した後の試験片について引張強度を測定して引張強度の強度保持率を算出し、この強度保持率をPASの耐加水分解性として評価に用いた。

[0134] <MFR2 / MFR1で表す変化率>

PASのメルトフローレートをMFR1とし、PASとエポキシシランカップリング剤とを重量比100：1で混合して315.5℃で5分間加熱後のメルトフローレートをMFR2とした場合に、MFR2 / MFR1で表す変化率は、まずASTM-D1238-70に準拠してPASのメルトフローレートを測定してMFR1を求め、次いでPAS1gと2-（3,4-エ

ポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン (信越化学工業 (株) 製 K B M - 3 0 3) 0. 0 1 g を乳鉢と乳棒を用いて混合した混合物について 3 1 5. 5 °C で 5 分間加熱してメルトフローレート測定して M F R 2 を求め、M F R 2 / M F R 1 を計算することで算出した。

[0135] <メディアン径 D 5 0 測定>

本発明で得られる粒子状の P A S のメディアン径 D 5 0 (μ m) の測定は、以下の装置を用い、N - メチル - 2 - ピロリドン分散溶媒とした湿式条件にて測定した。

装置：島津製作所製 S A L D - 2 0 0 0 レーザー粒度分布計

<降温結晶化温度 T m c の測定>

P A S の降温結晶化温度 T m c (°C) は示差走査型熱量計を用いて下記の条件で測定した。

装置：T A インスツルメンツ社製 Q 2 0

測定雰囲気：窒素気流下

試料仕込み重量：約 1 0 m g

測定条件：

- (a) 5 0 °C で 1 分保持
- (b) 5 0 °C から 3 4 0 °C まで 2 0 °C / 分の速度で昇温
- (c) 3 4 0 °C で 1 分保持
- (d) 3 4 0 °C から 1 0 0 °C まで 2 0 °C / 分の速度で降温
- (e) 1 0 0 °C で 1 分保持
- (f) 1 0 0 °C から 3 4 0 °C まで 2 0 °C / 分の速度で昇温。

[0136] [実施例 1]

攪拌機と底部に抜き出しバルブを備えたオートクレーブに蒸留用装置とアルカリトラップを接続し、4 8. 3 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 1. 6 k g (1 0 0 モル) 、 4 8. 9 % 水酸化ナトリウム水溶液 8. 2 5 k g (1 0 1 モル) 、 N - メチル - 2 - ピロリドン 1 6. 4 k g (1 6 5 モル) 、 酢酸ナトリウム 1. 5 6 k g (1 9. 0 モル) を仕込み、反応容器内を十分に窒素

置換した。

[0137] オートクレーブ内に窒素を通じて60rpmで攪拌しながら237℃まで3時間かけて徐々に加熱して脱液を行い、留出液12kgを得た。この留出液をガスクロマトグラフィーで分析したところ留出液の組成は水10.2kg、N-メチル-2-ピロリドンが1.8kgであり、この段階では反応系内に水は20g（1モル）残存しており、N-メチル-2-ピロリドンは14.6kg残存していることがわかった。なお、脱水操作を通して反応系から飛散した硫化水素は0.675モルであった。

[0138] 次に、オートクレーブを170℃以下まで冷却した後、p-ジクロロベンゼン15kg（101.8モル）、N-メチル-2-ピロリドン14.6kg（147モル）を仕込み、再度反応容器内を十分に窒素置換し、密封した。これにより、混合物中のジハロゲン化芳香族化合物の使用量は、スルフィド化剤のイオウ1モル当たり102.5モルとなった。なお、仕込み操作によって内温は130℃まで低下した。

[0139] 続いて、250rpmで攪拌しながら130℃から275℃まで約2時間かけて反応容器内を昇温し、さらに275℃で70分間保持して反応させた。系内の圧力は1.10MPaであった。

[0140] （工程1）

反応終了後、オートクレーブ底部の抜き出しバルブを開放し、1.10MPa、275℃の反応液を、220℃に加熱した常圧の攪拌機付き容器（蒸留用装置付き）に15分かけてフラッシュした。その後、攪拌しながら容器を240℃に維持してN-メチル-2-ピロリドンを留去した後、加熱を停止して冷却し、容器内の固形分を回収した。

[0141] （工程2）

工程1で得られた固形物を別の攪拌機付き容器に仕込み、イオン交換水108kgを加えて70℃で30分攪拌した後、加圧濾過器で濾過してケーキを得た。

[0142] 上記で得られたケーキを、攪拌機付き耐圧性容器に仕込み、イオン交換水

128 kgを加えて窒素置換後192℃まで昇温して30分攪拌した。その後容器を冷却してスラリーを取り出し、加圧濾過器で濾過してケーキを得た。

[0143] 上記で得られたケーキを、再び攪拌機付き容器に仕込み、イオン交換水108 kgを加えて70℃で30分攪拌した後、加圧濾過器で濾過してケーキを得る工程を3回繰り返した。

[0144] 得られた湿潤状態のケーキを窒素気流下、120℃で3時間乾燥することにより乾燥ポリフェニレンスルフィド（PPS）を得た。得られた乾燥PPSの水分含有量をJIS K 7251に示される方法に従ってカールフィッシャー法にて測定したところ0.1重量%であった。

[0145] (工程3)

工程2で得られた乾燥PPSを攪拌機付き容器に仕込み、N-メチル-2-ピロリドン54 kg（PPSに対する重量浴比は5）を加えて30℃で20分攪拌した後、加圧濾過器で濾過してケーキを得た。

[0146] (工程4)

工程3で得られた湿潤状態のケーキ（PPSとして10.8 kgを含む）を4 L／分（ポリアリーレンスルフィド1 kg当たり0.4 L／分）の流量で窒素フローを行いながら、200℃で20時間加熱することによりNMPを留去し、乾燥PPSを得た。

[0147] なお、工程3において、有機溶媒で洗浄する前のPPSの比表面積を測定したところ、 $11 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、水分含有量は0.1重量%であった。また、実施例1と同様にPPSを生成する反応を行い、工程1を行う前に冷却して反応液を取り出してDCB転化率を分析したところ、98.6%であった。

[0148] 実施例1で得られたPPSを分析したところ、重量平均分子量 M_w は40,000、分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量100から4,000までの累積積分値を算出したところ52であった。なお、工程4実施後のPPS中のクロロホルム抽出成分量は0.8

重量%であったため、本発明における工程3実施後のPPS中のクロロホルム抽出成分量も0.8重量%と考えられる。さらに、メディアン径D50は300 μ m、ガス発生量は0.67重量%、降温結晶化温度Tmcは222 $^{\circ}$ C、MFR1は637g/10分、MFR2は32g/10分で、MFR2/MFR1で表す変化率は0.050であった。

[0149] 実施例1で得られたPPSを用いて射出成形を行ったところ、熔融流動性が高く成形品に外観不良は見られず、1,000ショット成形した後の金型汚れ付着物は0.5mgと少なかった。また、得られたコンパウンドの耐加水分解性を評価したところ、試験前の引張強度が194MPa、試験後の引張強度が170MPa、強度保持率は88%で、耐加水分解性の高いコンパウンドが得られた。

[0150] [実施例2]

工程1において有機極性溶媒を留去する温度を250 $^{\circ}$ Cに変更した以外は実施例1と同様にしてPPSを製造した。工程3において有機溶媒で洗浄する前のPPSの比表面積は、4.5m²/gであり、水分含有量は0.1重量%であった。

[0151] 実施例2で得られたPPSを分析したところ、重量平均分子量Mwは40,000、分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量100から4,000までの累積積分値を算出したところ51であった。なお、工程4実施後のPPS中のクロロホルム抽出成分量は1.6重量%であったため、本発明における工程3実施後のPPS中のクロロホルム抽出成分量も1.6重量%と考えられる。さらに、メディアン径D50は320 μ m、MFR1は640g/10分、MFR2は32g/10分で、MFR2/MFR1で表す変化率は0.050であった。

[0152] 実施例2で得られたPPSを用いて射出成形を行ったところ、熔融流動性が高く成形品に外観不良は見られず、1,000ショット成形した後の金型汚れ付着物は0.7mgと少なかった。また、得られたコンパウンドの耐加水分解性を評価したところ、試験前の引張強度が190MPa、試験後の引

張強度が166MPa、強度保持率は87%で、耐加水分解性の高いコンパウンドが得られた。

[0153] [実施例3]

工程3において使用する有機溶媒をトルエンに変更した以外は実施例1と同様にしてPPSを製造した。

[0154] 実施例3で得られたPPSを分析したところ、重量平均分子量Mwは40,000、分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量100から4,000までの累積積分値を算出したところ51であった。なお、工程4実施後のPPS中のクロロホルム抽出成分量は0.9重量%であったため、本発明における工程3実施後のPPS中のクロロホルム抽出成分量も0.9重量%と考えられる。さらに、メディアン径D50は300 μ mであった。

[0155] 実施例3で得られたPPSを用いて射出成形を行ったところ、熔融流動性が高く成形品に外観不良は見られず、1,000ショット成形した後の金型汚れ付着物は0.6mgと少なかった。

[0156] [実施例4]

工程2を実施して得られた湿潤状態のケーキの乾燥を実施しないことで、工程3において有機溶媒で洗浄する前のPPSの水分含有量が45重量%であった以外は実施例3と同様にしてPPSを製造した。

[0157] 実施例4で得られたPPSを分析したところ、重量平均分子量Mwは40,000、分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量100から4,000までの累積積分値を算出したところ51であった。なお、工程4実施後のPPS中のクロロホルム抽出成分量は0.9重量%であったため、本発明における工程3実施後のPPS中のクロロホルム抽出成分量も0.9重量%と考えられる。さらに、メディアン径D50は300 μ mであった。

[0158] 実施例4で得られたPPSを用いて射出成形を行ったところ、熔融流動性が高く成形品に外観不良は見られず、1,000ショット成形した後の金型

汚れ付着物は0.6mgと少なかった。

[0159] 以上の通り、実施例4ではトルエンを洗浄溶媒に用い、工程3において有機溶媒で洗浄する前のPPSの水分含有量が45重量%であった以外は実施例3と同様にして実施したが、得られるPPSの品質はほとんど変わらなかった。

[0160] [比較例1]

工程3を実施しなかった以外は実施例1と同様にしてPPSを製造したところ、得られたPPSの重量平均分子量Mwは39,000、分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量100から4,000までの累積積分値を算出したところ54であった。なお、工程4実施後のPPS中のクロロホルム抽出成分量は2.9重量%であったため、本発明における工程3実施後のPPS中のクロロホルム抽出成分量も2.9重量%と考えられる。さらに、メディアン径D50は300 μ m、ガス発生量は0.81重量%、降温結晶化温度Tmcは200℃、MFR1は657g/10分、MFR2は41g/10分で、MFR2/MFR1で表す変化率は0.062であった。

[0161] 比較例1で得られたPPSを用いて射出成形を行ったところ、1,000ショット成形した後の金型汚れ付着物は1.5mgと多かった。一方で、得られたコンパウンドの耐加水分解性を評価したところ、試験前の引張強度が192MPa、試験後の引張強度が162MPa、強度保持率は84%で、コンパウンドの耐加水分解性については高かった。

[0162] [比較例2]

反応終了後に工程1を実施せずに、まず実施例1の工程3を3回繰り返して実施し、次いで実施例1の工程2を実施してPPSを製造したところ、得られたPPSの重量平均分子量Mwは42,000、分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量100から4,000までの累積積分値を算出したところ42であった。なお、工程4実施後のPPS中のクロロホルム抽出成分量は0.5重量%であったため、本発明にお

ける工程3実施後のPPS中のクロロホルム抽出量も0.5重量%と考えられる。さらに、メディアン径D50は450 μ m、降温結晶化温度Tmcは205℃、MFR1は580g/10分、MFR2は72g/10分で、MFR2/MFR1で表す変化率は0.124であった。

[0163] 比較例2で得られたPPSを用いて射出成形を行ったところ、1,000ショット成形した後の金型汚れ付着物は0.4mgと少なかったものの、熔融流動性が低く外観不良が見られた成形品がわずかに発生した。また、得られたコンパウンドの耐加水分解性を評価したところ、試験前の引張強度が185MPa、試験後の引張強度が102MPa、強度保持率は55%で、耐加水分解性の低いコンパウンドであった。また、洗浄で得られた濾液には水、水溶性物質および有機極性溶媒が混入しており、有機極性溶媒の回収が困難であった。よって、比較例2の方法ではPPSを低コストで製造することは困難である。

[0164] [比較例3]

工程4において窒素フローの流量を1L/分（ポリアリーレンスルフィド1kg当たり0.1L/分）に変更した以外は実施1と同様にしてPPSを製造した。

[0165] 比較例3で得られたPPSを分析したところ、重量平均分子量Mwは40,000、分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量100から4,000までの累積積分値を算出したところ52であった。なお、工程4実施後のPPS中のクロロホルム抽出成分量は0.8重量%であったため、本発明における工程3実施後のPPS中のクロロホルム抽出量も0.8重量%と考えられる。さらに、メディアン径D50は300 μ m、MFR1は630g/10分、MFR2は57g/10分で、MFR2/MFR1で表す変化率は0.090であった。比較例3で得られたPPSを用いて射出成形を行ったところ、熔融流動性が高く成形品に外観不良は見られず、1,000ショット成形した後の金型汚れ付着物は0.5mgと少なかった。しかし、得られたコンパウンドの耐加水分解性を評価した

ところ、試験前の引張強度が194 MPa、試験後の引張強度が131 MPa、強度保持率は68%で、耐加水分解性の低いコンパウンドであった。

[0166] [表1]

【表1】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
工程1で溶媒を留去する温度	°C	220	250	220	220	220	実施せず	220
工程3で洗浄に使用する有機溶媒	—	NMP	NMP	トルエン	トルエン	なし	NMP	NMP
工程3で洗浄する前のPASの水分含有量	wt%	0.1	0.1	0.1	45	0.1	0.1	0.1
工程3で洗浄する前のPASの比表面積	m ² /g	11	4.5	—	—	11	22	—
工程4でフローする不活性ガスの流量	L/min	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.1
PAS中のクロホルム抽出成分量	重量%	0.8	1.6	0.9	0.9	2.9	0.5	0.8
重量平均分子量 Mw	—	40,000	40,000	40,000	40,000	39,000	42,000	40,000
分子量分布曲線における分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時の分子量4,000における累積積分値 (分子量分布形状)	—	52	51	51	51	54	42	52
MFR2/MFR1で表す変化率		0.050	0.050	—	—	0.062	0.124	0.090
メディア径D50	μm	300	320	300	300	300	450	300
ガス発生量	重量%	0.67	—	—	—	0.81	—	—
降溫結晶化温度 Tmc	°C	222	—	—	—	200	205	—
金型汚れ	mg/1,000shot	0.5	0.7	0.6	0.6	1.5	0.4	0.5
溶融流動性	g/10min	637	640	—	—	657	580	630
引張強度	MPa	194	190	—	—	192	185	194
所定液体に168hr浸漬試験後の引張強度	MPa	170	166	—	—	162	102	131
耐加水分解性(所定液体に浸漬後の引張強度保持率)	%	88	87	—	—	84	55	68
製造コスト	—	○	○	—	—	○	×	○

請求の範囲

- [請求項1] 少なくともスルフィド化剤、ジハロゲン化芳香族化合物、および有機極性溶媒を含む混合物を加熱して反応させてポリアリーレンスルフィドを製造する方法であって、ポリアリーレンスルフィドを生成する反応の終了後に以下の工程1、2、3および4を行うポリアリーレンスルフィドの製造方法。
- 工程1：反応の終了時に得られた反応混合物から有機極性溶媒を留去しポリアリーレンスルフィドを含む固形分を得る工程。
- 工程2：工程1に次いで、ポリアリーレンスルフィドを含む固形分を水で洗浄する工程。
- 工程3：工程2に次いで、ポリアリーレンスルフィドを有機溶媒で洗浄し、ポリアリーレンスルフィド中のクロロホルム抽出成分量を1.7重量%以下とする工程。
- 工程4：工程3に次いで、ポリアリーレンスルフィド1kg当たり0.2L/分以上の流量で不活性ガスをフローしながら加熱して工程3で使用した有機溶媒を留去する工程。
- [請求項2] 工程1において、有機極性溶媒を留去する温度が200℃以上250℃以下である請求項1に記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。
- [請求項3] 工程3において、有機溶媒で洗浄する前のポリアリーレンスルフィドの水分含有量が30重量%以下である請求項1または2に記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。
- [請求項4] 工程3において、有機溶媒で洗浄する前のポリアリーレンスルフィドの比表面積が、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求項1から3のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。
- [請求項5] 工程4において、有機溶媒を留去する温度が70℃以上250℃以下である請求項1から4のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

- [請求項6] 工程4において、有機溶媒を留去する時間が0.1時間以上50時間以下である請求項1から5のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。
- [請求項7] 分子量分布曲線における分子量100から10,000までの累積積分値を100とした時に、分子量4,000における累積積分値が48以上53以下であるポリアリーレンスルフィドであり、ポリアリーレンスルフィドのメルトフローレートをMFR1とし、ポリアリーレンスルフィドとエポキシシランカップリング剤とを重量比100:1で混合して315.5℃で5分間加熱後のメルトフローレートをMFR2とした場合に、 $MFR2 / MFR1$ で表す変化率が0.085以下であるポリアリーレンスルフィド。
- [請求項8] ポリアリーレンスルフィドが粒子形状を有し、該ポリアリーレンスルフィド粒子のメディアン径 D_{50} が1 μm 以上400 μm 以下である請求項7に記載のポリアリーレンスルフィド。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/011688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08G75/0281(2016.01)i, C08G75/0209(2016.01)i, C08G75/0231(2016.01)i, C08G75/0259(2016.01)i, C08G75/0286(2016.01)i

FI: C08G75/0281, C08G75/0209, C08G75/0259, C08G75/0231, C08G75/0286

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. C08G75/0281, C08G75/0209, C08G75/0231, C08G75/0259, C08G75/0286

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 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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 2004-099684 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 April 2004	1-8
A	JP 2014-141570 A (DIC CORP.) 07 August 2014	1-8
A	JP 2010-053335 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 11 March 2010	1-8

☐ 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
11.05.2021

Date of mailing of the international search report
25.05.2021

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/011688

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2004-099684 A	02.04.2004	(Family: none)	
JP 2014-141570 A	07.08.2014	(Family: none)	
JP 2010-053335 A	11.03.2010	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 75/0281(2016.01)i; C08G 75/0209(2016.01)i; C08G 75/0231(2016.01)i; C08G 75/0259(2016.01)i; C08G 75/0286(2016.01)i FI: C08G75/0281; C08G75/0209; C08G75/0259; C08G75/0231; C08G75/0286		
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）） C08G75/0281; C08G75/0209; C08G75/0231; C08G75/0259; C08G75/0286 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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 2004-099684 A（東レ株式会社）02.04.2004（2004-04-02）	1-8
A	JP 2014-141570 A（DIC株式会社）07.08.2014（2014-08-07）	1-8
A	JP 2010-053335 A（東レ株式会社）11.03.2010（2010-03-11）	1-8
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “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 “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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11.05.2021		国際調査報告の発送日 25.05.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 横山 法緒 4J 6191 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/011688

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2004-099684	A	02.04.2004	(ファミリーなし)	
JP	2014-141570	A	07.08.2014	(ファミリーなし)	
JP	2010-053335	A	11.03.2010	(ファミリーなし)	