

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5734858号  
(P5734858)

(45) 発行日 平成27年6月17日(2015.6.17)

(24) 登録日 平成27年4月24日(2015.4.24)

(51) Int.Cl.

C08G 65/40 (2006.01)

F 1

C08G 65/40

請求項の数 5 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2011-532648 (P2011-532648)
(86) (22) 出願日	平成21年10月23日 (2009.10.23)
(65) 公表番号	特表2012-506472 (P2012-506472A)
(43) 公表日	平成24年3月15日 (2012.3.15)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2009/064007
(87) 國際公開番号	W02010/046482
(87) 國際公開日	平成22年4月29日 (2010.4.29)
審査請求日	平成24年3月26日 (2012.3.26)
(31) 優先権主張番号	61/108,096
(32) 優先日	平成20年10月24日 (2008.10.24)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	61/108,097
(32) 優先日	平成20年10月24日 (2008.10.24)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	502228959 ソルベイ・アドバンスト・ポリマーズ・エルエルシー
	アメリカ合衆国ジョージア州 30005, アルファレッタ, マクギニス・フェリー・ロード 4500
(74) 代理人	100109726 弁理士 園田 吉隆
(74) 代理人	100101199 弁理士 小林 義教
(72) 発明者	ルイス, シャンタル アメリカ合衆国 ジョージア 30005 , アルファレッタ, ヘイスティングズ テラス 4995

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高純度ジフェニルスルホン、調製、およびポリ(アリールエーテルケトン)の調製のためのその使用

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ジフェニルスルホンを含む溶媒中において、芳香族求核的置換反応によってポリ(アリールエーテルケトン)を調製するための方法であって、前記ジフェニルスルホンが、以下の不純物限度の全てに適合しており、かつ、少なくとも1種のフッ素化モノマーを含む、方法。

モノメチルジフェニルスルホン含量(全異性体の合計)	0.2 面積%未満
モノクロロジフェニルスルホン含量(全異性体の合計)	0.08 面積%未満
ナトリウム含量	55ppm 未満
カリウム含量	15ppm 未満
鉄含量	5ppm 未満
残存酸度含量	2.0μeq/g 未満
ジフェニルスルフィド含量	2.0 重量%未満
アセトン中 20 重量%溶液の APHA(25°C)	50 未満
全塩素含量	120ppm 未満

ここで、ppm および重量%は、ジフェニルスルホンの全重量を規準としたものであり、面積%は、ジフェニルスルホンのすべての GC ピークを合計した面積に対する、対象となる不純物の GC ピーク面積の比率を表している。

10

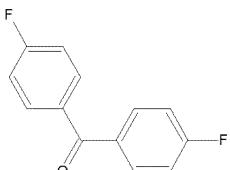
20

【請求項 2】

前記ジフェニルスルホンが、その中に、0.03面積%を超える1種または複数のオリゴ(アリールエーテルケトン)不純物を含む(面積%は、前記ジフェニルスルホンのすべてのLCピークを合計した面積に対する、対象となる前記不純物のLCピーク面積の比率を表している)、請求項1に記載の方法。

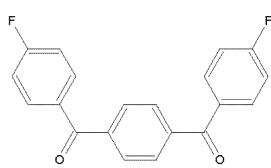
### 【請求項 3】

前記フッ素化モノマーが、



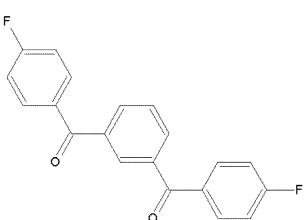
10

(1)

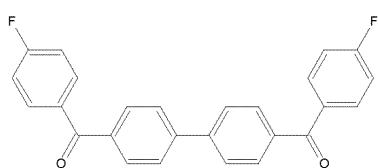


(2)

20

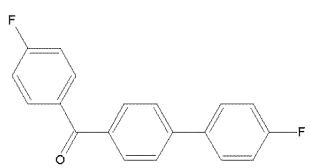


(3)



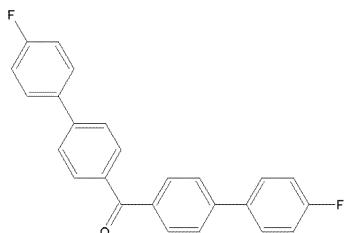
30

(4)



(5)

及び



40

(6)

からなる群から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ジフェニルスルホンが、次の不純物限度にさらに適合する、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

50

水含量	0.1 重量%未満
-----	-----------

**【請求項 5】**

前記ポリ(アリールエーテルケトン)がポリ(エーテルエーテルケトン)である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

10

**関連出願の相互参照**

本出願は、米国特許仮出願第 61 / 108,096 号明細書（出願日、2008 年 10 月 24 日）、米国特許仮出願第 61 / 108,097 号明細書（出願日、2008 年 10 月 24 日）、および米国特許仮出願第 61 / 140,205 号明細書（出願日、2008 年 12 月 23 日）の優先権の利益を主張するものである（これらすべての出願のすべての内容は、参照することにより、すべての目的のために本明細書に取り入れたものとする）。

**【0002】**

本発明は、高度に純粋なジフェニルスルホン、そのような高純度溶媒を製造するためのプロセス、および芳香族求核的置換反応による改良されたポリ(アリールエーテルケトン)ポリマーの調製のためのプロセスにおけるその使用に関する。 20

20

**【背景技術】****【0003】**

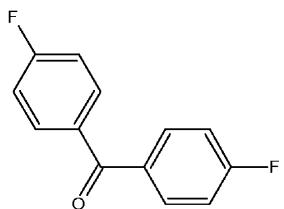
ポリ(アリールエーテルケトン)ポリマー（すなわち、PAEK ポリマー）は、広く各種の努力分野において有用な周知のタイプのエンジニアリングポリマーであって、その構造は、エーテル基とケトン基の両方を組合せたものである。ポリ(エーテルエーテルケトン)（PEEK）およびポリ(エーテルケトン)（PEK）が、最も一般的な PAEK である。PEK および PEEK は、高強度で耐放射線性のエンジニアリングプラスチックであって、熱的に安定であり、耐化学薬品性が高い。 30

**【0004】**

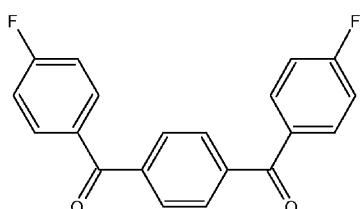
これらのポリマーを調製するためのプロセスは、たとえば、（特許文献 1）、（特許文献 2）、（特許文献 3）、および（特許文献 4）などに見出すことができる（これらすべてを、参考として引用し本明細書に組み入れる）。一般的には、PAEK ポリマーは、芳香族求核的置換反応によって調製する。たとえば、ビスフェノールを求核性成分として使用することが可能であって、たとえば NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> または K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のような塩基を用いて、それを脱プロトン化させる。次いで、それで得られたビスフェノレートを、ビスハロゲン化モノマー、たとえばジハロベンゾフェノン、たとえばジフルオロベンゾフェノンと反応させて、求核的置換反応を介して PEK を形成させるが、そこではジハロベンゾフェノンのハロゲン原子が脱離基として作用する。高温プロセス（すなわち、250 より高い、より具体的には 300 よりも高い反応温度を必要とする）においては、フッ素が好ましいハロゲンである。フッ素化モノマーの例は、構造 1 ~ 6 で表される（4',4'-ジフルオロベンゾフェノン（1）、1,4-ビス（4'-フルオロベンゾイル）ベンゼン（2）、1,3-ビス（4'-フルオロベンゾイル）ベンゼン（3）など）。多くの場合、そのような PAEK 反応は、ジフェニルスルホン（DPS）そのものかまたはそれを含む溶媒の中で実施される。そのような高温プロセスにおいては、溶媒が高純度であることが要求される。 40

**【0005】**

【化1】

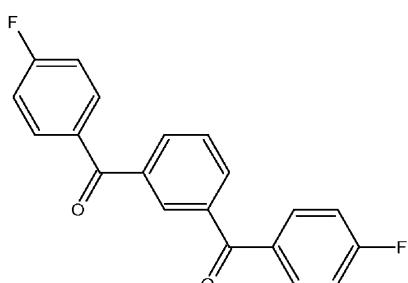


(1)



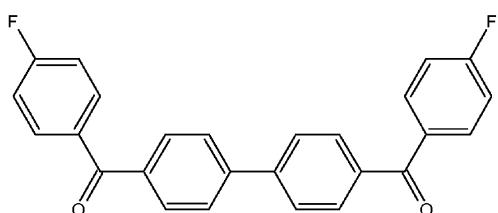
(2)

10



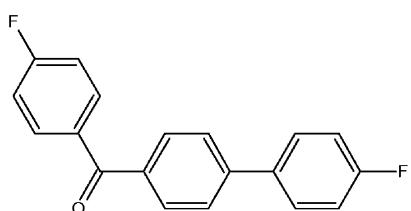
(3)

20



(4)

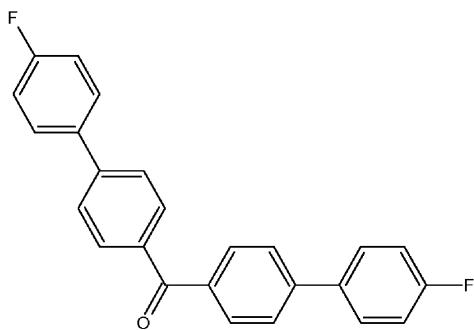
30



(5)

【0006】

## 【化2】



10

(6)

## 【0007】

本願発明者の最善の知識に基づけば、ポリエーテルの生産プロセスにおけるジフェニルスルホンの回収に関する文献は2件しかない。

## 【0008】

(特許文献5)においては、ジフェニルスルホンが沈殿法によって回収されている。さらに、一方では低沸点有機溶媒または低沸点有機溶媒と水との混合物(均一系または不均一系共沸混合物)、そして他方では水が、蒸留法によって連続的に回収されている。

20

## 【0009】

(特許文献6)においては、低沸点溶媒の除去を促進する目的で、水の添加が使用されている。高レベルの無機塩が存在しているために、特に高温においては、装置が腐食する危険性が高い。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0010】

【特許文献1】米国特許第3953400号明細書

30

【特許文献2】米国特許第3956240号明細書

【特許文献3】米国特許第3928295号明細書

【特許文献4】米国特許第4176222号明細書

【特許文献5】特開2004-315764号公報

【特許文献6】特開2007-238890号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

P A E Kを生産するための経済的に最も実行可能なプロセスには、典型的には、D P Sを含むか、D P Sから実質的になるか、またはD P Sからなる反応溶媒をリサイクルさせることを含んでおり、またD P Sの高温での回収/蒸留/精製が困難であるとすると、好ましくはD P Sの蒸留を含まず、そして高純度のD P Sを与える、低温回収操作(たとえば、<150、好ましくは<70、より好ましくは65未満)が極めて望ましい。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

驚くべきことには、本願発明者らは、ジフェニルスルホン(D P S)中のある種の不純物が、その中で製造されるP A E Kの性質(たとえば、色、溶融安定性、分子量、結晶化度などの内の一つまたは複数)に悪影響を及ぼすことを見出したので、本明細書においては、それらの不純物を同定し、そのような不純物を以下のものから除去するためのプロセスを提供する:

- ・ 新規または未使用のD P S(すなわち、それ以前に、P A E K反応、またはその他各

50

種のプロセスもしくは用途において使用されたことがないDPS、たとえば市場から入手したDPS) (以下においては「バージン」DPSと呼ぶ)、さらには

- ・ P A E K の生産、または何らかのその他のプロセスもしくは用途において使用されたことがある DPS (以下においては「回収 / リサイクル / 再使用」DPS または簡単に「使用済み」DPSと呼ぶ)。

#### 【0013】

したがって、本発明は高度に純粋な DPS に関する。

#### 【0014】

本発明はさらに、そのような高純度溶媒を製造するための方法にも関する。さらに詳しくは、本発明は、ポリ(アリールエーテルケトン)を調製する際に得られたジフェニルスルホン溶液から固体のジフェニルスルホンを単離するための方法に関するが、ここで、前記溶液の中へのジフェニルスルホンの溶解度が、以下のいずれかの方法によって、1.5重量%以下のレベルにまで下げられる：

- a ) その溶液へ非溶媒を添加する方法；または
- b ) 非溶媒へその溶液を添加する方法；または
- c ) 低温蒸発プロセスによってその溶液の中に存在している低沸点有機溶媒の画分を除去するが、その前または後に、その溶液へ非溶媒を添加する方法；または
- d ) その溶液を冷却する方法；または
- e ) それら a )、b )、c )、d ) の二つ以上を組み合わせた方法。

#### 【0015】

上述の方法において、その固体のジフェニルスルホンが、ポリ(アリールエーテルケトン) (P A E K) を調製するための方法において使用されたジフェニルスルホンであるのが好ましいが、これについては以下において詳細に説明する。

#### 【0016】

本発明のまた別な態様は、そのような高度に純粋な DPS を含む溶媒の中でポリ(アリールエーテルケトン)を調製するための方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、ジフェニルスルホンを含む溶媒の中で芳香族求核的置換反応をさせることによってポリ(アリールエーテルケトン)を調製するための方法に関するが、ここで、前記ジフェニルスルホンは、以下の不純物限度の少なくとも一つには適合している。

#### 【0017】

##### 【表1】

モノメチルジフェニルスルホン含量(全異性体の合計)	0.2 面積%未満
モノクロロジフェニルスルホン含量(全異性体の合計)	0.08 面積%未満
ナトリウム含量	55ppm 未満
カリウム含量	15ppm 未満
鉄含量	5ppm 未満
残存酸度含量	2.0μeq/g 未満
ジフェニルスルフィド含量	2.0 重量%未満
アセトン中 20 重量%溶液の APHA(25°C)	50 未満
全塩素含量	120ppm 未満

ここで、ppm および重量%は、ジフェニルスルホンの全重量を規準としたものであり、面積%は、ジフェニルスルホンのすべての GC ピークを合計した面積に対する、対象となる不純物の GC ピーク面積の比率を表している。

#### 【0018】

ジフェニルスルホンは、その中に、0.03 面積%を超える 1 種または複数のオリゴ(アリールエーテルケトン)不純物を含んでいてもよいが、ここで面積%は、ジフェニルスルホンのすべての LC ピークを合計した面積に対する、対象となる不純物の LC ピーク面積の比率を表している。ジフェニルスルホンにはさらに、少なくとも 1 種のフッ素化モノ

10

20

30

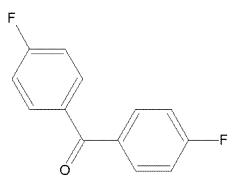
40

50

マー、たとえば以下のものからなる群から選択されるフッ素化モノマーを含んでいてよい。

【0019】

【化3】

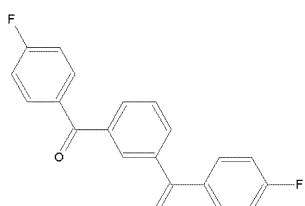


(1)

10

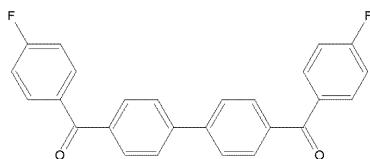


(2)

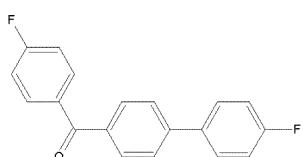


(3)

20



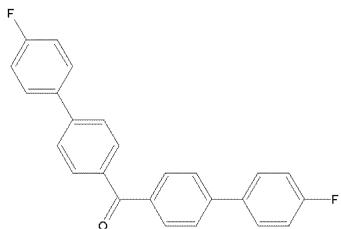
(4)



(5)

30

及び



(6).

40

【0020】

そのジフェニルスルホンが、モノメチルジフェニルスルホン、モノクロロジフェニルスルホン、および残存酸度についての不純物限度に適合しているのが好ましい。

【0021】

さらには、そのジフェニルスルホンが、ナトリウム、鉄、ジフェニルスルフィド、およびアセトン中20重量%溶液のA P H A (25)についての不純物限度に適合しているのが好ましい。好ましくは、それが、カリウムについての不純物限度にさらに適合していれば、極めて好ましい。

【0022】

そのジフェニルスルホンが、次の不純物限度にさらに適合していれば、好ましい。

50

【0023】

【表2】

水含量	0.1 重量%未満
-----	-----------

【0024】

そのようにして調製されたポリ(アリールエーテルケトン)が、ポリ(エーテルエーテルケトン)であれば好ましい。

【0025】

そのようにして調製されたポリ(アリールエーテルケトン)を370で圧縮成形して厚み2.5mmの圧縮成形ブラックとしたときに、D65光源下、10度の角度で測定して次のL\*、a\*、b\*値を有しているのが好ましい：

L\* > 90 - 17\*(<sub>int</sub>)、  
 a\*が-1から+3までの間であり、  
 b\*が+5から+20までの間である。

【0026】

本発明のさらに別な態様には、高度に純粋なDPSの中での求核的プロセスで調製されたポリ(アリールエーテルケトン)が含まれる。本発明の関連する態様は、上述の方法によって得ることが可能なポリ(アリールエーテルケトン)に関する。

【0027】

本発明のさらなる態様およびその他の特色は、部分的には以下の記述において言及されるであろうし、部分的には、以下の記述を検証することによって当業者には明らかとなるであろうし、あるいは、本発明を実施することにより学習することができるであろう。本発明の利点は、特に添付の請求項の記載に従って、実現して得てもよい。認識されることであろうが、本発明ではその他異なった実施態様も可能であり、そのいくつかの内容では、各種の明白な点で、本発明から外れることなく変更することが可能である。本明細書の記述は本質的には、説明のためのものとみなされるべきであって、限定を意図したものではない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

本願発明者らが見出したところでは、ジフェニルスルホン(DPS)の中のある種の不純物が、その中で製造されるPAEKの性質に悪影響を与える。したがって、本発明によるジフェニルスルホンは、そのような不純物を低レベルでしか含まず、以下の不純物限度の少なくとも一つには適合している。

【0029】

10

20

30

【表3】

モノメチルジフェニルスルホン含量(全異性体の合計)	0.2 面積%未満
モノクロロジフェニルスルホン含量(全異性体の合計)	0.08 面積%未満
ナトリウム含量	55ppm 未満
カリウム含量	15ppm 未満
鉄含量	5ppm 未満
残存酸度含量	2.0μeq/g 未満
水含量	0.1 重量%未満
ジフェニルスルフィド含量	2.0 重量%未満
アセトン中 20 重量%溶液の APHA(25°C)	50 未満
全塩素含量	120ppm 未満

ここで、ppm および重量%は、ジフェニルスルホンの全重量を規準としたものであり、面積%は、ジフェニルスルホンのすべての GC ピークを合計した面積に対する、対象となる不純物の GC ピーク面積の比率を表している。

## 【0030】

そのような DPS は、PAEK の生産においては極めて有用である。

## 【0031】

ポリ(アリールエーテルケトン)

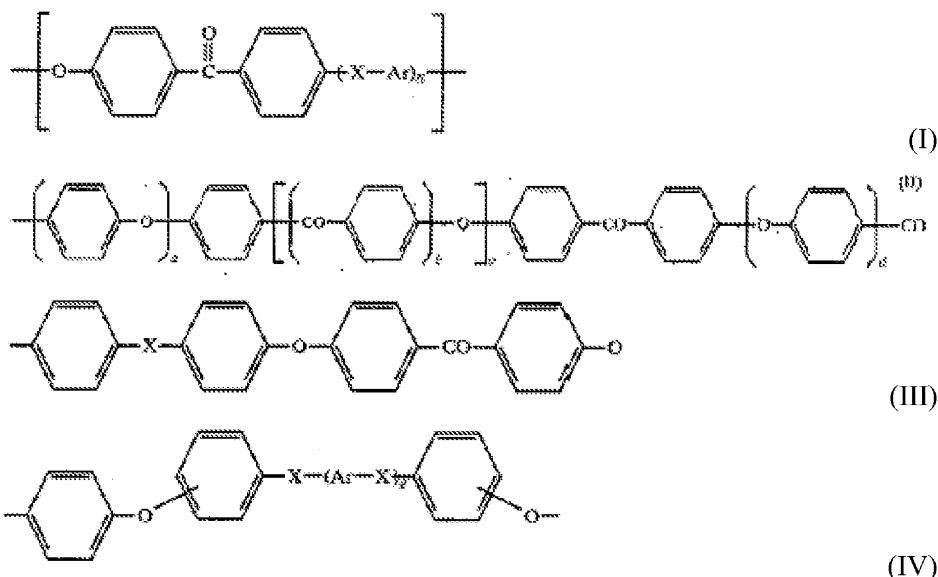
本明細書で使用するとき「ポリ(アリールエーテルケトン)」(PAEK) という用語には、その繰り返し単位の 50 重量%を超えるものが、少なくとも一つのアリーレン基、少なくとも一つのエーテル基 (-O-)、および少なくとも一つのケトン基 [-C(=O)-] を含む 1 種または複数の式の繰り返し単位 (R1) であるような、各種のポリマーが含まれる。

## 【0032】

好ましくは、繰り返し単位 (R1) 以下のものから選択される。

## 【0033】

## 【化4】



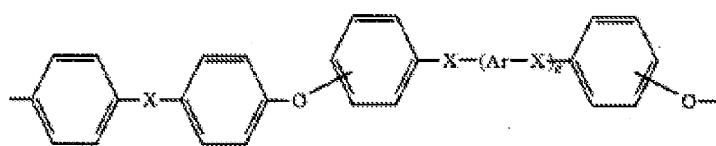
## 【0034】

10

20

40

【化5】



10

[式中、

$A_r$  は独立して、フェニレン、ビフェニレンまたはナフチレンから選択される2価の芳香族ラジカルであり、

$X$  は独立して、O、C(=O) または単結合 (direct bond) であり、

$n$  は、0 ~ 3 の整数であり、

$b$ 、 $c$ 、 $d$  および  $e$  は、0 または 1 であり、

$a$  は、1 ~ 4 の整数であり、そして

好ましくは、 $b$  が 1 の場合には  $d$  が 0 である。]

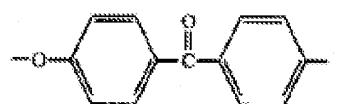
【0035】

より好ましくは、繰り返し単位 ( $R_1$ ) は以下のものから選択される。

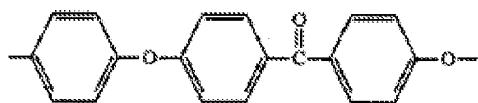
【0036】

20

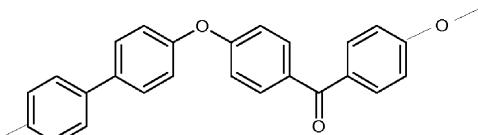
【化6】



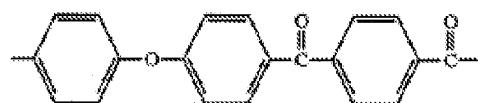
(VI)



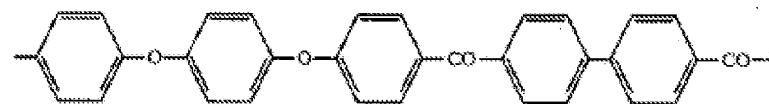
(VII)



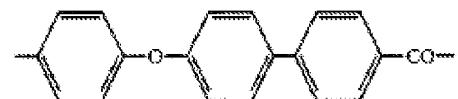
(VIII)



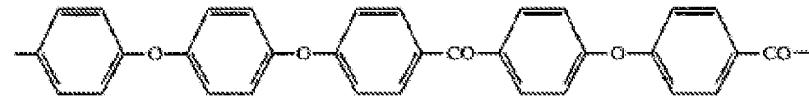
(IX)



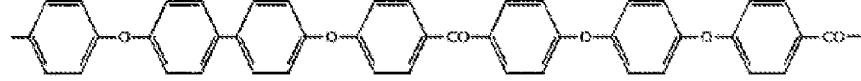
(X)



(XI)



(XII)



(XIII)

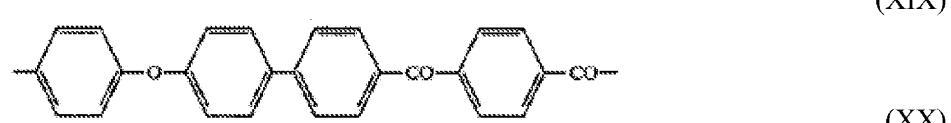
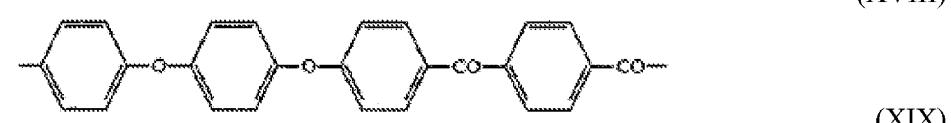
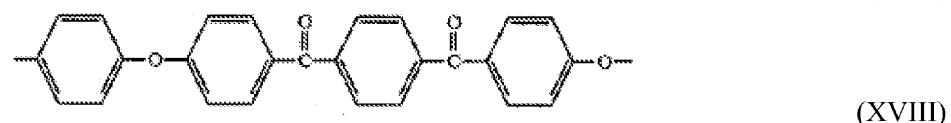
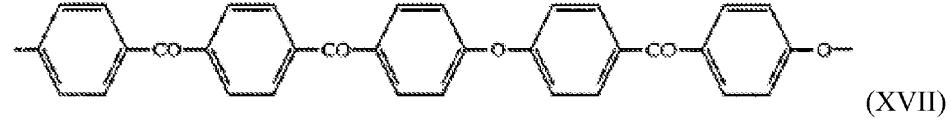
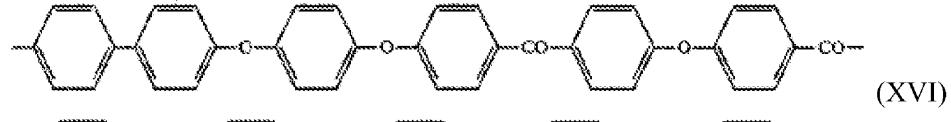
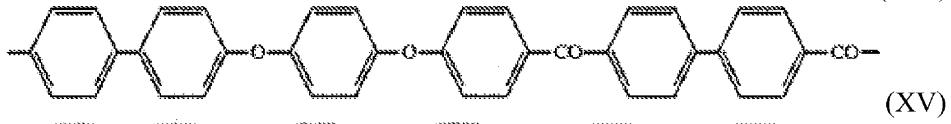
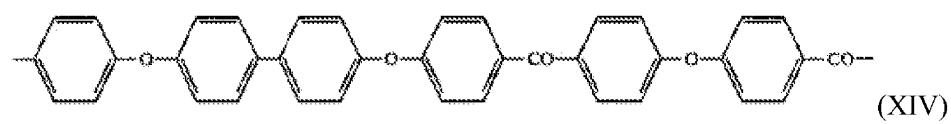
【0037】

10

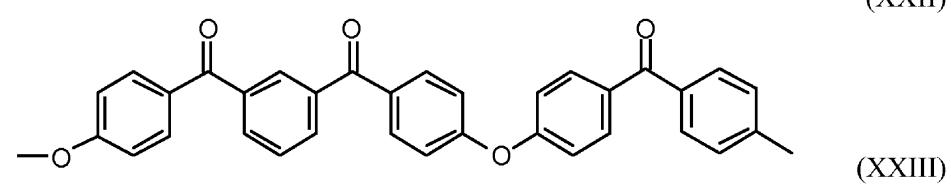
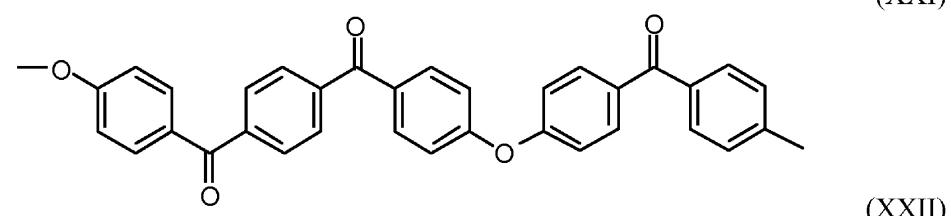
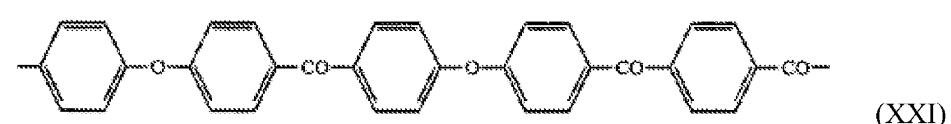
20

30

【化7】



及び



【0038】

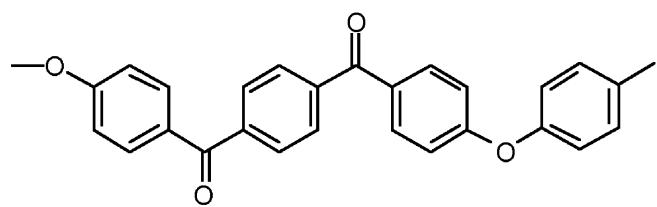
10

20

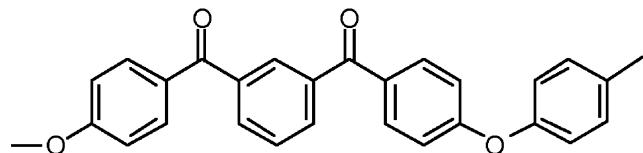
30

40

【化 8】



(XXIV)



(XXV)

10

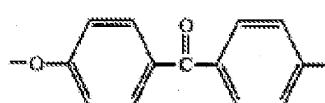
【0039】

さらにより好ましくは、繰り返し（R1）は以下のものから選択される。

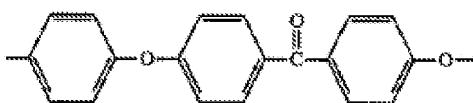
【0040】

【化9】

20

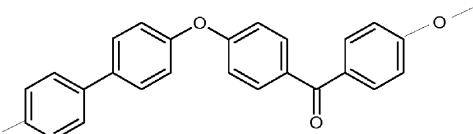


(VI)



(VII)

及び



(VIII)

30

【0041】

最も好ましくは、繰り返し単位（R1）は次式のものである。

【0042】

【化10】

40



(VII)



(VI)

【0043】

50

P E E K ポリマーは、その繰り返し単位の 50 重量%を超えるものが、式( V I I )の繰り返し単位( R 1 )である各種ポリマーを表すことを意図している。P E K ポリマーは、その繰り返し単位の 50 重量%を超えるものが、式( V I )の繰り返し単位( R 1 )である各種ポリマーを表すことを意図している。

#### 【 0 0 4 4 】

ポリ(アリールエーテルケトン)は、主として、ホモポリマー、ランダムコポリマー、交互コポリマー、またはブロックコポリマーであってよい。ポリ(アリールエーテルケトン)がコポリマーである場合には、それには主として、( i ) 式( V I )～( X X I )から選択される少なくとも 2 種の異なった式の繰り返し単位( R 1 )、または( i i ) 式( V I )～( X X I )の 1 種または複数の繰り返し単位( R 1 )および繰り返し単位( R 1 )とは異なる繰り返し単位( R 1 \* )を含む。  
10

#### 【 0 0 4 5 】

ポリ(アリールエーテルケトン)の繰り返し単位の好ましくは 70 重量%を超えるもの、より好ましくは 85 重量%を超えるものが、繰り返し単位( R 1 )である。さらにより好ましくは、ポリ(アリールエーテルケトン)の実質的に全部の繰り返し単位が繰り返し単位( R 1 )である。最も好ましくは、ポリ(アリールエーテルケトン)の全部の繰り返し単位が繰り返し単位( R 1 )である。

#### 【 0 0 4 6 】

米国特許第 3,953,400 号明細書、米国特許第 3,956,240 号明細書、米国特許第 3,928,295、および米国特許第 4,176,222 号明細書、ならびに米国再発行特許第 3,408,5 号明細書にも、P A E K およびそれらを製造するための方法が開示されている(それらのすべてを、参考として引用し本明細書に組み入れる)。先にも述べたように、P A E K ポリマーは一般的には、芳香族求核的置換反応によって調製される。たとえば、ビスフェノールを、塩基たとえば NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、またはK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を用いて脱プロトン化させることができ、そうして得られたビスフェノレートを次いで、ビスハロゲン化モノマーたとえば、ジハロベンゾフェノンと求核的置換反応を介して反応させて、求核的置換反応による P A E K を形成させてよい。そのような P A E K 反応は、典型的には、ジフェニルスルホンそのものかまたはそれを含む溶媒の中で実施される。  
20

#### 【 0 0 4 7 】

特に関心の高いジハロベンゾフェノンは、4,4'-ジフルオロベンゾフェノンであるが、その理由は、それを求核的置換反応を介して、(それを、p-ヒドロキノンを脱プロトン化させることによって得られるフェノラートと反応させたときには) P E E K を、さらには[それを、他のビスフェノレート、たとえば 4,4'-ビフェノール、1,4-ビス-(p-ヒドロキシベンゾイル)ベンゼンまたは 1,3-ビス-(p-ヒドロキシベンゾイル)ベンゼン]を脱プロトン化させることによって得られるものと反応させたときには]その他多くの有用な P A E K を生成させるのに使用することが可能であるからである。驚くべきことには、本願出願人は、4,4'-ジフルオロベンゾフェノンを、本発明によるプロセスにおいて半晶質のポリ(アリールエーテルケトン)を調製するために使用すると、4,4'-ジフルオロベンゾフェノンがある種の不純物限度しか含まないときには、改良された結果が得られるということを見出した。  
40

#### 【 0 0 4 8 】

##### 実施態様( D )

したがって、本発明の一つの具体的な実施態様( D )においては、ポリ(アリールエーテルケトン)を調製するための本発明の方法は、ジフェニルスルホンを含む溶媒の中で芳香族求核的置換反応によって、半晶質のポリ(アリールエーテルケトン)を調製するための方法であって、ここで：

- ・ 前記ジフェニルスルホンが、本明細書に記載されているような不純物限度の少なくとも一つに適合し、そして
- ・ 求核剤が 4,4'-ジフルオロベンゾフェノンと反応するが、ここでその 4,4' - 50

ジフルオロベンゾフェノンが下記の不純物限度に適合するが：

[2,4'-ジフルオロベンゾフェノン] + [4-モノフルオロベンゾフェノン] 12  
50 ppm

ここで、2,4'-ジフルオロベンゾフェノンの中の2,4'-ジフルオロベンゾフェノンおよび4-モノフルオロベンゾフェノンの量は、液体クロマトグラフィー分析によって求めたものである。

#### 【0049】

たとえば、液体クロマトグラフィー測定は、Supelco Discovery H S F 5、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $25\text{ cm} \times 4.6\text{ mm}$ カラムを使用した、Agilent 1100 LC High Pressure Liquid Chromatography 装置を用いて実施することができる。好適な分析条件は次のとおりである。

移動相：アセトニトリル／脱イオン水

グラジエント：60/40アセトニトリル／水で5分間、その後10分間の間に100%アセトニトリルにまで上げる

流量：1 mL / 分

検出：UV 254 nm

温度：50

注入量：5  $\mu\text{L}$

#### 【0050】

試料は、100 mL のアセトンの中に約0.01 g の2,4'-ジフルオロベンゾフェノンを溶解させることにより調製する。

#### 【0051】

2,4'-ジフルオロベンゾフェノン中の2,4'-ジフルオロベンゾフェノンおよび4-モノフルオロベンゾフェノンの量は、典型的には、これらの市販の化合物から濃度を変えて発生させた較正曲線の3種の外部標準を用いた、較正を使用して求める。上述の詳細な条件下では、2,4'-DFBPの保持時間が典型的には約7.4分であり、4-モノフルオロベンゾフェノンでは典型的には約7.1分であるが、それに対して2,4'-DFBPの保持時間は、典型的には約7.7分である。

#### 【0052】

結果は、その2種の不純物の百万分率(ppm)として表される。

#### 【0053】

この実施態様(D)においては、その2,4'-ジフルオロベンゾフェノンが次の不純物限度に適合しているのが好ましいが：

[2,4'-ジフルオロベンゾフェノン] 750 ppm

それが、次の不純物限度の組合せの少なくとも一つに適合すればより好ましい：

組合せ1：[2,4'-ジフルオロベンゾフェノン] 750 ppm、かつ[4-モノフルオロベンゾフェノン] 500 ppm、

組合せ2：[2,4'-ジフルオロベンゾフェノン] 300 ppm、かつ[4-モノフルオロベンゾフェノン] 950 ppm。

#### 【0054】

実施態様(D)に従って調製されたPAEKポリマーは、改良された性質、たとえば改良された耐薬品性、広い温度範囲にわたっての改良された機械的性質、改良された結晶化度および/または溶融安定性を示す。

#### 【0055】

ジフェニルスルホン

本明細書に記載の特定の不純物限界の一つまたは複数に適合するDPS、たとえば本発明による精製をしたことによって本明細書に記載の不純物限界の一つまたは複数に適合するようになったDPSを、「精製された」DPSまたは「高度に純粋な」DPSと呼ぶ。

#### 【0056】

それらの高度に純粋なDPSの調製において、市場で入手可能なジフェニルスルホンに

20

30

40

50

は、モノメチルジフェニルスルホン（数種の異性体）、モノクロロジフェニルスルホン（数種の異性体）、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、鉄塩、水、硫酸、およびベンゼンスルホン酸、も含めて数種の不純物が含まれていることを本願発明者らは見出した。

#### 【0057】

さらに、DPSをPAEKのための生産プロセスにおいて使用してから、リサイクルまたは再使用する場合には、DPS中に一般的に存在している不純物としては以下のものが挙げられる：

- ・ ポリマー単離プロセスの際に使用された（1種または複数の）低沸点抽出溶媒（たとえば、アセトン、メタノール、エタノール、モノクロロベンゼン、キシレンなど）； 10
- ・ 生産プロセス（これにはポリマー単離工程も含む）から生成する塩類：典型的にはそれらは、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、フッ化リチウム、炭酸ナトリウム、および炭酸カリウムであり得る；
- ・ 水；
- ・ ジフェニルスルホンの熱分解から生じる有機または無機不純物、たとえば、ジフェニルスルフィド、ビフェニル、ジベンゾチオフェンスルホン、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸、ビフェニルフェニルスルホン（数種の異性体）、SO<sub>2</sub>；
- ・ 残存オリゴ（アリールエーテルケトン）、ほとんどのものは、フッ素、塩素、ヒドロキシル末端基を有するか、または末端基が存在しない（環状）；
- ・ 残存モノマー（それらの中性の形態にあるか、またはそれらのイオン化された形態（たとえば、ビスフェノレート塩）にある）； 20
- ・ ポリマー精製プロセスから発生する残存化学物質（たとえば、HClのような無機酸）。

#### 【0058】

これらの不純物の内のあるものは、通常の（すなわち、未精製の）バージンまたは使用済みDPSから得られたPAEKの性質に、マイナスの影響を与えることが認識された。

#### 【0059】

通常、回収されたDPSには、いくつかの残存フッ素化モノマーが間違いなく含まれている。フッ素化モノマー（1）～（6）が、それらの不純物の一つである。フッ素化モノマー（1）および（2）が存在していることが好ましい。フッ素化モノマーの濃度は通常50 ppmよりは高く、5重量%もの高さにもなりうる。モノマーを最大限にリサイクルさせるのが、コスト的には有利である。 30

#### 【0060】

通常、回収されたDPSにはさらに、PAEK合成反応の際に形成された不純物が含まれる。さらに詳しくは、回収されたDPSには、残存オリゴ（アリールエーテルケトン）が含まれている可能性がある。回収されたDPS中に見出されるオリゴ（アリールエーテルケトン）は、m分子のフッ素化モノマーとn分子のビスフェノールとの反応から生じたものであるが、ここでm=nまたは(n+1)であり、m=5である。したがって、回収されたDPSの中に見出すことができるオリゴ（アリールエーテルケトン）は一般的には、製造されるPAEKと類似ではあるが、重合度がより低い構造を有している。典型的には、その重合度は、それらのオリゴ（アリールエーテルケトン）が、抽出に使用された低沸点溶媒の中に溶解可能な程度である。それらのオリゴ（アリールエーテルケトン）が、最大で5、より好ましくは最大で4、最も好ましくは最大で3の重合度を有しているのが好ましい。1.5、2.5の重合度もまた可能である。5よりも高い重合度を有するオリゴ（アリールエーテルケトン）もまた、回収されたジフェニルスルホンの中に存在している可能性がある。重合度とは、分子の中の繰り返し単位（R1）の数である。1種の二官能性のモノマーを、過剰量の他の二官能性のモノマーと反応させた場合には、整数ではない数が使用される。ほとんどの場合には、オリゴ（アリールエーテルケトン）は、それらが誘導されたPAEKとまったく同じ繰り返し単位（R1）を有しているが、場合によつては、オリゴ（アリールエーテルケトン）が、重合反応の際に、またはDPS回収プロセ 40

スの間に副反応によって形成された、異なった繰り返し単位を有していることもあり得る。

#### 【 0 0 6 1 】

通常、回収されたDPSの中に見出される残存オリゴ(アリールエーテルケトン)は、フッ素もしくは塩素末端基のいずれか、ヒドロキシもしくはイオン化された末端基を有しているか、または反応性の末端基をまったく有していない。反応性末端基を有していない後者のオリゴ(アリールエーテルケトン)としては、環状オリゴ(アリールエーテルケトン)、水素末端基(-H)を特徴とするオリゴ(アリールエーテルケトン)、およびフェニルエーテル末端基(-O-Ph)を特徴とするオリゴ(アリールエーテルケトン)が挙げられる。10

#### 【 0 0 6 2 】

ある種の特定のオリゴ(アリールエーテルケトン)の存在が、PAEKの合成には有害であることは認識されていた。たとえば、ヒドロキシル末端基またはイオン化された末端基を有するオリゴ(アリールエーテルケトン)は、回収されたジフェニルスルホンをアセトン中20%溶液の色によって測定すると、変色させる傾向がある。

#### 【 0 0 6 3 】

その一方では、驚くべきことには、フッ素もしくは塩素末端基を有するオリゴ(アリールエーテルケトン)または環状オリゴ(アリールエーテルケトン)が存在していても、悪影響が極めて限定されるか、さらにはまったく存在しないということが、本願出願人によつて見出された。具体的には、驚くべきことには、環状オリゴ(アリールエーテルケトン)が存在していても、実質的に悪影響がないか、または悪影響がまったくないということが、本願出願人によつて見出された。20

#### 【 0 0 6 4 】

したがつて、もし存在するならば、オリゴ(アリールエーテルケトン)は、以下の関係に従つた形で存在しているのが好ましい：環状オリゴ(アリールエーテルケトン)が、水素末端基(-H)を特徴とするオリゴ(アリールエーテルケトン)およびフェニルエーテル末端基(-O-Ph)を特徴とするオリゴ(アリールエーテルケトン)よりも好ましく、それらは、フッ素末端基を特徴とするオリゴ(アリールエーテルケトン)よりも好ましく、それは、塩素末端基を特徴とするオリゴ(アリールエーテルケトン)よりも好ましく、それはヒドロキシル末端基またはイオン化された末端基を特徴とするオリゴ(アリールエーテルケトン)よりも好ましい。別の言い方をすれば、本発明によるDPSは、ヒドロキシル末端基またはイオン化された末端基を有するオリゴ(アリールエーテルケトン)を、実質的に含まないか、または含まないのが好ましい。30

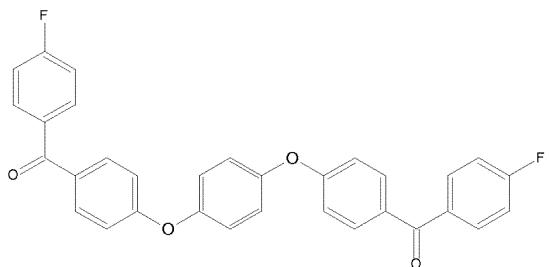
#### 【 0 0 6 5 】

式(VII)の繰り返し単位(R1)のPAEKを調製するために使用された回収DPS中に存在していることが多いオリゴ(アリールエーテルケトン)の例を、構造(7)～(11)に示す。オリゴ(アリールエーテルケトン)(10)および(11)は典型的には、副反応によって生成し、式(VI)のいくつかの繰り返し単位(R1)を含んでいる。

#### 【 0 0 6 6 】

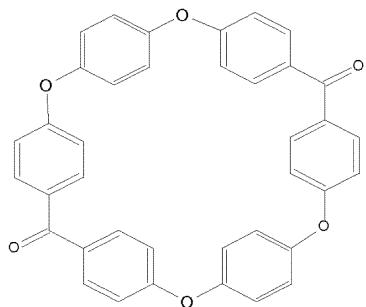
40

【化 1 1】



(7)

10

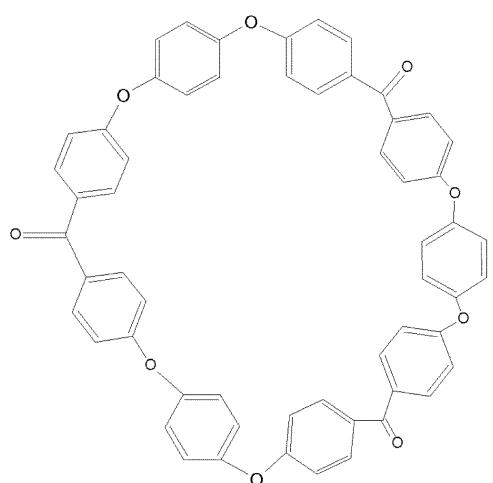


(8)

20

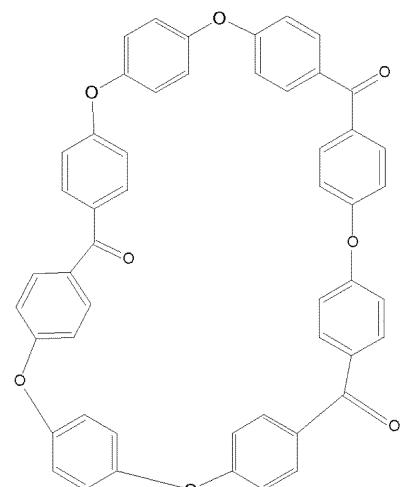
【 0 0 6 7 】

【化 1 2】



10

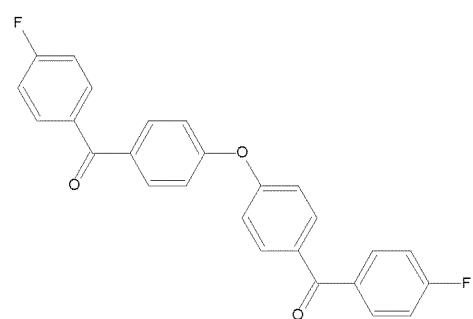
(9)



20

(10)

30



(11)

40

【 0 0 6 8 】

したがって、上述の少なくとも一つの不純物限界（最大許容含量 / 純度標準）に適合する、本発明によるDPSは、その中に、少なくとも1種のオリゴ（アリールエーテルケトン）、たとえば式（7）～（11）に記載されたようなものを含むことができる。オリゴ（アリールエーテルケトン）は、実施例に示されているように、LCによって検出することができる。そのようなオリゴ（アリールエーテルケトン）の量には制限はなく、実施例において測定されているように、たとえば0.03面積%～3面積%の範囲をとることができる。具体的には、式（VII）の繰り返し単位（R1）を有するPAEKを調製するために使用された回収DPS中では、式（7）～（11）のようなオリゴ（アリールエーテルケトン）の量は、実施例において測定されているように、0.03面積%～3面積%

50

の範囲をとることができる。面積%は、対象となる不純物の L C ピーク面積の、 D P S の全 L C ピークの合計面積に対する比率を表している。

#### 【 0 0 6 9 】

本発明による D P S には、ジフェニルスルホンに不純物を加えた全 L C ピーク面積を規準にして、0 . 0 3 面積%を超える、または0 . 1 面積%を超える、または0 . 5 面積%を超える、またはさらに1 . 0 面積%を超える1種または複数のオリゴ(アリールエーテルケトン)を含むことができる。その一方で、ある種のオリゴ(アリールエーテルケトン)、たとえばヒドロキシル末端基またはイオン化された末端基を有するオリゴ(アリールエーテルケトン)が、P A E K の合成にとって有害であるという範囲においては、オリゴ(アリールエーテルケトン)の量を、一般的には5面積%未満、より好ましくは4面積%未満、さらにより好ましくは3面積%未満、最も好ましくは2面積%未満の量に制限するのが有益である。10

#### 【 0 0 7 0 】

その一方で、他のオリゴ(アリールエーテルケトン)、たとえば式(7)～(11)のようなオリゴ(アリールエーテルケトン)は、極めて限定された影響を有するか、実質的に影響がないか、またはさらにはまったく悪影響がないので、当業者は、これらのオリゴ(アリールエーテルケトン)をとりわけ除去するようなことに努力を費やさないようにするのが有利であろう。したがって、本発明による D P S には、ジフェニルスルホンに不純物を加えた全 L C ピーク面積を規準にして、好ましくは0 . 0 3 面積%を超える、より好ましくは0 . 1 面積%を超える、さらにより好ましくは0 . 5 面積%を超える、最も好ましくは1 . 0 面積%を超える、環状オリゴ(アリールエーテルケトン)、水素末端基(-H)を特徴とするオリゴ(アリールエーテルケトン)、フェニルエーテル末端基(-O-Ph)を特徴とするオリゴ(アリールエーテルケトン)、およびフッ素末端基を特徴とするオリゴ(アリールエーテルケトン)からなる群から選択される、1種または複数のオリゴ(アリールエーテルケトン)を含む。具体的には、本発明による D P S には、ジフェニルスルホンに不純物を加えた全 L C ピーク面積を規準にして、好ましくは0 . 0 3 面積%を超える、より好ましくは0 . 1 面積%を超える、さらにより好ましくは0 . 5 面積%を超える、最も好ましくは1 . 0 面積%を超える、式(7)～(11)のオリゴ(アリールエーテルケトン)からなる群から選択される、より好ましくは式(7)、(8)および(11)のオリゴ(アリールエーテルケトン)からなる群から選択される、1種または複数のオリゴ(アリールエーテルケトン)を含む。さらには、本発明による D P S には、ジフェニルスルホンプラス不純物の全 L C ピーク面積を規準にして、好ましくは0 . 0 1 面積%を超える、より好ましくは0 . 0 3 面積%を超える、さらにより好ましくは0 . 1 面積%を超える、最も好ましくは0 . 3 面積%を超える、1種または複数の環状オリゴ(アリールエーテルケトン)、好ましくは式(8)～(10)の環状オリゴ(アリールエーテルケトン)、より好ましくは式(10)の環状オリゴ(アリールエーテルケトン)を含む。いずれかのオリゴ(アリールエーテルケトン)、またはこのパラグラフに引用されたオリゴ(アリールエーテルケトン)の群のいずれかの量は、5面積%未満、または4面積%未満、または3面積%未満、または2面積%未満のいずれであってもよい。2030

#### 【 0 0 7 1 】

上述の少なくとも一つの不純物限界(最大許容含量 / 純度標準)に適合する、本発明による D P S には、少なくとも1種の低沸点抽出溶媒が含まれている可能性がある。それには、そのような低沸点抽出溶媒を、好ましくは1重量%未満、より好ましくは0 . 5 重量%未満、最も好ましくは0 . 2 重量%未満しか含まない。40

#### 【 0 0 7 2 】

上述の少なくとも一つの不純物限界(最大許容含量 / 純度標準)に適合する、本発明による D P S には、ジフェニルスルホンの熱分解から生じる少なくとも1種の有機または無機不純物が含まれているかもしれない。それには、そのような不純物を、好ましくは3面積%未満、より好ましくは2面積%未満しか含まない。

#### 【 0 0 7 3 】

50

本発明は、部分的には、DPSの精製、およびその精製された製品の使用にも関する。ジフェニルスルホン(DPS)は、高い融点(125~129)を有する高沸点溶媒(大気圧沸点=389)である。現在のところ、DPS中にある種の不純物が存在すると、回収操作をするため、または溶融段階で貯蔵するためには、腐食を抑制するために特別な構造材料を使用する必要がある。さらに、DPS中のある種の不純物は、その中で製造されるPAEKの性質(色、溶融安定性、分子量、結晶化度など)に悪影響を及ぼすが、それらの不純物の影響の程度は、その重合反応を実施する濃度に依存するということを、本願発明者らは見出した、重合反応を実施するには、DPS溶媒の生成ポリマーに対する比率を、好ましくは少なくとも1.45kg-DPS/kg-生成ポリマー、より好ましくは少なくとも1.50kg/kg-生成ポリマーとする。使用するDPS溶媒の量は、2.60kg-DPS/kg-ポリマー以下とするのが好ましい。使用するDPS溶媒の量を2.50kg/kg-生成ポリマー以下とするのが、より好ましい。

## 【0074】

多くの検討を繰り返した結果、バージンのDPSと回収/リサイクル/再使用DPSのいずれにおいても、下記の不純物限界(最大許容含量/純度標準)の少なくとも一つ、好ましくは二つ以上、最も好ましくは全部に適合するように精製すれば、PAEKの性質に関して先に認識されたような問題が回避できることがわかった(下記の純度標準の表は、同定された不純物の最大許容レベルを示しているが、影響を受けるPAEKの性質が網羅されている訳ではない)：

## 【0075】

【表4】

限度	不純物または分析	最大許容含量 (純度標準)	影響を受けるポリマーの性質/プロセス面
α	モノメチルジフェニルスルホン(全異性体の合計)	0.2 面積%	分子量
β	モノクロロジフェニルスルホン(全異性体の合計)	0.08 面積%	分子量、色
γ	ナトリウム	55 ppm	分子量、色、溶融安定性
δ	カリウム	15 ppm	分子量、色、溶融安定性
ε	鉄	5 ppm	色、結晶化度
ζ	残存酸度	2.0 μeq/g	分子量、色、腐食
η	水	0.1 重量%	分子量、色、腐食
θ	ジフェニルスルフィド	2.0 重量%	色
ι	アセトン中20重量%溶液のAPHA(25°C)	50	色
κ	全塩素	120 ppm	分子量、色、腐食

## 【0076】

ここに認識された最大許容限界には、(両端を含めて)ゼロからその最大許容含量までの全範囲の値が含まれており、この範囲内のすべての数値およびサブレンジも個別に記載したものとして含まれる。上述の表の中、ならびに本明細書の中での記載では、ppmおよび重量%は、ジフェニルスルホンの全重量(すなわち、100%純DPS+存在するすべての不純物)を規準にしたものであり、また面積%は、対象となる不純物のGCピーク面積の、ジフェニルスルホンの全GCピークの面積を合計したものに対する比率を表している。一般的には、クロマトグラフィーデータは、検出器の応答(y軸)対保持時間(x軸)のグラフとして表される。これによって、試料の(複数の)ピークのスペクトルが得られ、時間をえてカラムから流出してくる、試料の中に存在している被検物が表される。測定条件が一定ならば、保持時間を使用して被検物を同定することができる。さらに、一定条件下では(一つの)試料についての(複数の)ピークのパターンも一定になるので、被検物の複雑な混合物を同定することができる。しかしながら、最も先端的な応用法に

10

20

30

40

50

おいては、G C を質量分析計または類似の検出器に接続して、ピークで表されている被検物を同定することが可能である。ピークの下の面積が、存在している被検物の量に比例する。数学的な積分関数を使用してピークの面積を計算することによって、元の試料の中の被検物の濃度を求めることができる。最も先端的なシステムにおいては、コンピューターソフトウェアを用いて、ピークの描画と積分を行う。2種以上の異性体が可能である有機不純物（モノメチルジフェニルスルホンおよびモノクロロジフェニルスルホン）の場合、不純物として必要なのは、その不純物の異性体全部を合計した濃度に関連する。

#### 【0077】

モノメチルジフェニルスルホン（全異性体の合計）は、有利には0.2面積%未満（限度）、好ましくは0.18面積%未満、より好ましくは0.14面積%未満、さらにより好ましくは0.1面積%未満、最も好ましくは0.08面積%未満の量でしか存在しない。10

#### 【0078】

モノクロロジフェニルスルホン（全異性体の合計）は、有利には0.08面積%未満（限度）、好ましくは0.07面積%未満、より好ましくは0.06面積%未満、さらにより好ましくは0.05面積%未満、最も好ましくは0.04面積%未満の量でしか存在しない。

#### 【0079】

ナトリウムは、有利には55 ppm未満（限度）、好ましくは50未満、より好ましくは40未満、さらにより好ましくは30未満、最も好ましくは25 ppm未満の量でしか存在しない。20

#### 【0080】

カリウムは、有利には15 ppm未満（限度）、好ましくは14未満、より好ましくは12未満、さらにより好ましくは10未満、最も好ましくは8 ppm未満の量でしか存在しない。

#### 【0081】

鉄は、有利には5 ppm未満（限度）、好ましくは4未満、より好ましくは3未満、さらにより好ましくは2未満、最も好ましくは1 ppm未満の量でしか存在しない。

#### 【0082】

残存酸度は、有利には2.0 μeq/g未満（限度）、好ましくは1.8未満、より好ましくは1.6未満、さらにより好ましくは1.4未満、最も好ましくは1 μeq/g未満の量でしか存在しない。30

#### 【0083】

水は、有利には0.1重量%未満（限度）、好ましくは0.09未満、より好ましくは0.08未満、さらにより好ましくは0.07未満、最も好ましくは0.06重量%未満の量でしか存在しない。

#### 【0084】

ジフェニルスルフィドは、有利には2重量%未満（限度）、好ましくは1.6未満、より好ましくは1.2未満、さらにより好ましくは0.8未満、最も好ましくは0.4重量%未満の量でしか存在しない。40

#### 【0085】

アセトン中20重量%溶液のA P H A 値（25）は、有利には50未満（限度）、好ましくは45未満、より好ましくは40未満、さらにより好ましくは35未満、最も好ましくは30未満である。

#### 【0086】

全塩素含量は、有利には120 ppm未満（限度）、好ましくは115未満、より好ましくは110未満、さらにより好ましくは105未満、最も好ましくは100 ppm未満である。

#### 【0087】

好ましい実施態様においては、そのDPSが、上述のいくつかの不純物限界（最大許容50

含量 / 純度標準 ) の内の下記の群の一つまたは複数に適合する程度に純粋である :

- 1 ) モノメチルジフェニルスルホン ( 全異性体の合計 ) 、モノクロロジフェニルスルホン ( 全異性体の合計 ) 、残存酸度、水
- 2 ) ナトリウム、鉄、ジフェニルスルフィド、アセトン中 20 重量 % 溶液の A P H A ( 25 )
- 3 ) ナトリウム、カリウム、鉄、ジフェニルスルフィド、アセトン中 20 重量 % 溶液の A P H A ( 25 )。

#### 【 0088 】

別の言い方をすれば、本発明による D P S が、好ましくは上述の および 限度に適合し、より好ましくは上述の 、 、 および 限度に適合し、さらにより好ましくは上述の 、 、 および 限度に適合する。それはさらに、好ましくは上述の および 限度に適合し、より好ましくは上述の 、 および 限度に適合し、さらにより好ましくは上述の 、 、 および 限度に適合し、最も好ましくは上述の 、 、 、 および 限度に適合する。

#### 【 0089 】

さらに、好ましい実施態様においては、本発明による D P S が、存在する最小限度のジフェニルスルフィド量 ( 限度 ) を有し、さらに上述の不純物限界に適合している。本発明によるジフェニルスルホンには、好ましくは 0.0025 を超える、より好ましくは 0.005 を超える、さらにより好ましくは 0.01 、 0.05 、 0.1 を超える、そして最も好ましくは 0.2 重量 % を超えるジフェニルスルフィドを含む。その一方で、それには、有利には 2.0 重量 % 未満、好ましくは 1.8 未満、より好ましくは 1.6 未満、さらにより好ましくは 1.4 未満、最も好ましくは 1.2 重量 % 未満のジフェニルスルフィドを含む。

#### 【 0090 】

本発明による D P S は、上述の ~ の不純物限度の少なくとも一つに適合するが、それは、上述の ~ 不純物限度の、好ましくは少なくとも二つ、より好ましくは少なくとも三つ、さらにより好ましくは少なくとも四つ、最も好ましくは少なくとも五つに適合する。本発明による D P S が、上述の ~ の不純物限度のほとんど全部、またはさらには全部に適合しているときに、優れた結果が得られた。

#### 【 0091 】

本発明による高度に純粋な D P S は、実際のところ、純粋な D P S と、場合によっては 1 種または複数の不純物とを含む、物質組成とみなしてよい。したがって、本発明による高度に純粋な D P S の G C クロマトグラムには、純粋な D P S による一つの大いなピークと、場合によっては、任意成分の 1 種または複数の不純物による一つまたは複数の小さなピークとが含まれる。

#### 【 0092 】

上述の ( 1 種または複数の ) 純度標準に適合させるための、バージン D S P および使用済み D P S の精製においては、各種の溶媒精製法を使用することができる。そのような方法としては、蒸留、液体およびガスクロマトグラフィー法、シリカもしくは他の固体媒体上への吸着および / または吸収法、イオン交換法、抽出法、( 再 ) 結晶化法、沈殿法などが挙げられる。そのような方法を組み合わせて使用してもよい。当業者ならば、精製された D P S の中に存在している上述の不純物の量の測定法を知っており、またそれを測定して、所定の不純物が本発明の最大許容含量に適合しているかどうかの判定ができる。そのような方法を使用して、使用済み D P S およびバージンの D P S を精製することは、当業者には日常的作業であり、上述の不純物の測定も同様である。したがって、本明細書における開示を読めば、当業者は、本発明に従って D P S を精製することが可能であり、精製された D P S を得ることが可能であり、そして精製された D P S を上述の純度標準の一つまたは複数に適合するようにすることが可能である。

#### 【 0093 】

P A E K を調製する際に使用された回収 / リサイクル / 再使用 D P S に関しては、本發

10

20

30

40

50

明によるDPSの回収には、典型的には、以下のものの少なくとも一つを含むDPS混合物からDPSを単離する工程を含む：少なくとも1種の低沸点有機溶媒、水、1種または複数の無機塩たとえば塩化物、フッ化物、および炭酸塩、残存モノマー（1種または複数）、ならびに残存オリゴ（アリールエーテルケトン）。このDPS混合物を以下においては、「DPS溶液」、または単純に「抽出物（extract）」と呼ぶ。典型的には、それらの抽出物の中の水含量は、0.5～15重量%の間である。

#### 【0094】

一つの典型的な例においては、次のようにして、DPS抽出物がPAEKの調製において得られる。DPS、PAEK、塩類、フッ素化モノマー、オリゴ（アリールエーテルケトン）などを含む反応混合物を、重合反応が終わったところで冷却することによって固化させ、摩碎して目標の粒径とする。平均粒径（D50）の範囲は、好ましくは100～2500μmの間、より好ましくは200～2000μmの間である。次いで、反応溶媒のDPSを、低沸点有機溶媒（アセトン、メタノール、エタノール、クロロベンゼン、キシレンまたはそれらの混合物）を用いた抽出によって、ポリマーから分離する。その低沸点有機溶媒は、バージン品であってもリサイクル品であってもよい。反応混合物中に存在している塩類もまたその有機溶媒を用いて部分的に抽出され、DPS、フッ素化モノマーおよびオリゴ（アリールエーテルケトン）も同様である。それらの抽出物には、水も含んでいるが、それは、抽出のために使用した低沸点溶媒の中に存在していたか、および／またはそれより前の水を用いた洗浄工程の結果として反応混合物の中に存在しているものである。その抽出プロセスは、室温で実施することもできるし、あるいは室温よりも高い温度、たとえばその低沸点有機溶媒の沸点で実施することもできる。そのようにして分離されたPAEKおよび塩類を、次いで、他の溶媒、水またはそれらの混合物を用いてさらに洗浄して、残存している水、低沸点有機溶媒、塩類、化学物質などを抽出して、最終的にはPAEKを取得する。

#### 【0095】

DPS溶液を精製するための本発明の低温プロセスには、一般的には、その溶液から固体のジフェニルスルホンを単離する工程が含まれるが、そこでは、ジフェニルスルホンの溶解度が、精製を実施する温度で、好ましくは1.5重量%以下、より好ましくは1.2重量%以下、さらにより好ましくは1重量%以下である。溶液中に有機不純物を留めておくためには、DPSの溶解度が、好ましくは0.02重量%以上、より好ましくは0.05より高い、さらにより好ましくは0.08より高い、最も好ましくは0.12より高い。したがって、溶液中のDPSの溶解度が0.05～1.5重量%であるのが好ましいが、それには、それらの間のすべての数値およびサブレンジ、たとえば0.06、0.1、0.5、0.55、0.7、0.9、1.2、0.6～1.3重量%などが含まれる。

#### 【0096】

本発明においては別なアプローチ方法を使用することもできるが、それらそれぞれ单独で使用しても、組み合わせて使用してもよい：

1. 非溶媒のその溶液への添加、またはより好ましくは、その溶液の非溶媒への添加。非溶媒とは、その精製操作を実施する温度において、その中へのDPSの溶解度が、10重量%未満、典型的には5重量%未満であるような溶媒である。非溶媒としては、水、メタノール、エタノールなど、およびそれらの混合物が挙げられる。非溶媒／溶液の比率は、DPSの最終的な溶解度が、その精製温度で好ましくは1.5重量%未満となるように選択する。この操作は、激しい攪拌下で実施するのが好ましい。沈殿の手順と装置の例は、当業者には周知はあるが、「Crystallization and Precipitation」, J. M. Mullin, "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (Online Ed., 2005)に見出すことができる。

2. 低温蒸発プロセスによるその溶液中に含まれる低沸点有機溶媒の画分の除去（150未満であるが、その実際の温度は、その低沸点溶媒の沸点に依存する。その蒸発工程は、減圧下で実施するのが有利である）、非溶媒を添加して上述の溶解度限界（すなわち、

10

20

30

40

50

0.05 ~ 1.5 重量 % ) に達するようにする工程の前または後に実施。これは、当業者には公知の攪拌容器またはその他の手段の中で実施することができる。蒸発法の例は、「Evaporation」, R. Billet, "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (Online Ed., 2005) に見出すことができる。有機不純物の熱分解と装置の腐食を抑制するためには、その低温蒸発プロセスでは、膜式蒸発器が好ましい。攪拌式の薄膜蒸発器が特に好ましい。薄膜蒸発器では、滞留時間が短く、製品側の壁温度が低いというメリットが得られる。滞留時間は、実施するべき分離に依存する。薄膜蒸発器の中における滞留時間は、数分の数秒程度に短くすることができる。好適な滞留時間は、15時間よりは短く、好ましくは10時間より短い。これは、たとえば、拭い膜式(wiped-film)蒸発器で実施することができる。別な方法として、低温蒸発プロセスを真空下で実施することもできる。その低温蒸発プロセスを、真空下で操作される拭い膜式蒸発器で実施できれば、より好ましい。10

3. 溶液中のDPSの溶解度が1.5重量%未満、好ましくは0.05重量% ~ 1.5重量%の範囲となる温度への溶液の冷却。これは、たとえばクロロベンゼン、p-キシレンなどのような低沸点有機溶媒を用いた場合のように、その溶液の最初の温度が室温よりも高いようなときには、好ましい。

#### 【0097】

言うまでもないことであるが、1~3の方法を各種組み合わせたものも同様に使用できる。上述の本発明の低温回収操作は、好ましくは150以下、より好ましくは120以下、さらにより好ましくは100以下、最も好ましくは70以下の温度で実施するが、それらには、140、130、111、100、90、65、55、45、32、25、20、10、0など、ならびにそれらの間のすべての数値およびサブレンジが含まれる。上述の本発明の低温回収操作は、-10を超える、好ましくは0を超える温度で実施するのが好ましい。低温法の1~3には、DPSの蒸留を含んでいないのが好ましい。20

#### 【0098】

したがって、本発明のまた別な態様は、PAEKを調製する際に得られたジフェニルスルホン溶液から固体のジフェニルスルホンを単離するための方法に関するが、ここで、前記溶媒の中へのジフェニルスルホンの溶解度が、以下のいずれかの方法によって、1.5重量%以下のレベルにまで下げられる：30

- a) その溶液へ非溶媒を添加する方法；または
- b) 非溶媒へその溶液を添加する方法；または
- c) 低温蒸発プロセスによってその溶液の中に存在している低沸点有機溶媒の画分の除去であって、その前または後に、その溶液へ非溶媒を添加する方法；または
- d) その溶液を冷却する方法；または
- e) それらa)、b)、c)、d)の二つ以上を組み合わせた方法。

#### 【0099】

上述の方法によって得られた固体のDPSは、濾過法、遠心分離法などの各種の方法によって溶液から分離することができる。その分離は、好ましくは150以下、より好ましくは120以下、さらにより好ましくは100以下、最も好ましくは70以下の温度で実施するが、それらには、140、130、111、100、90、65、55、45、32、25、20、10、0など、ならびにそれらの間のすべての数値およびサブレンジが含まれる。その分離は、-10より高い、好ましくは0より高い温度で実施するのが好ましい。得られた固体のDPSには、未反応のビスハロゲン化モノマー(p.2の構造例参照)、たとえば4,4'-ジフルオロベンゾフェノンまたは1,4-ビス(4'-フルオロベンゾイル)ベンゼン、1,3-ビス(4'-フルオロベンゾイル)ベンゼンモノマーを含んでいる可能性があるが、それらは、DPS溶液中の含量および選択された方法に依存する。未反応のフッ素化モノマーの画分をリサイクルさせることができれば、コスト的に有利である。4050

## 【0100】

得られた固体のDPSには、上述のオリゴ(アリールエーテルケトン)が含まれている可能性がある。

## 【0101】

この分離を行った後で、所望により、その単離されたDPS固形物をさらに精製することもできる。この段階では最も腐食性の高い不純物は除去された後なので、この二次精製は、高温でもあるいは低温でも実施することが可能で、たとえば非溶媒を用いて洗浄したり、高温で溶媒中に溶解させて低温で再結晶させたり、好ましくは真空下に蒸留したりする。

## 【0102】

本発明においては、精製されたDPS中でPAEKポリマーを製造すると、その調製されたポリマーは、典型的には、工業的に有用な分子量(たとえば、メタンスルホン酸中、30で、固有粘度 $\eta_{int} > 0.62 \text{ dL/g}$ )を有し、低着色である。色は一般的には、 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 値によって特性を表すが、これは、1976年にCIE(Commission Internationale de l'Eclairage)によって定義された三刺激値座標である(K. Nassau, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 2004, Chapter 7, p. 303~341)。これらの三元基本座標は、色の明るさ( $L^*$ 、 $L^* = 0$ は、黒を示し、 $L^* = 100$ は白を示す)、赤/マゼンタと緑の間のその位置( $a^*$ 、負の値は緑を示し、それに対して正の値はマゼンタを示す)、および黄と青との間のその位置( $b^*$ 、負の値は青を示し、正の値は黄を示す)を表している。 $L^*$ は、ASTM E308に従い、D65光源を使用して測定する。

10

## 【0103】

本発明による精製されたDPS中で製造されたPAEK生成ポリマーは、USSN 60/955,042(参考として引用し本明細書に組み入れる)において定義されたような色を有する、すなわち、圧縮成形ブラック(厚み2.5mm、370での圧縮成形で得られたもの)が、D65光源、10度の角度で測定して、以下の $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 値を有している:

$L^* > 90 - 17^* (\eta_{int})$ 、好ましくは $L^* > 95 - 17^* (\eta_{int})$ 、

$a^*$ が-1から+3までの間であり、

$b^*$ が+5から+20までの間である。

30

## 【0104】

本明細書中の好ましい実施態様においては、上述の少なくとも一つの不純物限界(最大許容含量/純度標準)に適合する本発明のDPSは、その中に、少なくとも1種のフッ素化モノマー、好ましくはPAEKを調製するのに有用なフッ素化モノマーたとえば、4,4'-ジフルオロベンゾフェノンモノマー、1,4-ビス(4'-フルオロベンゾイル)ベンゼン、1,3-ビス(4'-フルオロベンゾイル)ベンゼンなどを含んでいる。前記フッ素化モノマーは、上述の式(1)~(6)からなる群から選択するのが好ましい。そのような(1種または複数の)モノマーの量には制限はなく、たとえば、0.005~5重量%の範囲とすることができるが、これらの両端よりも多くても少なくてもよく、またこの例として挙げた範囲の間のすべての量が含まれる。残存フッ素化モノマーの量は、ガスクロマトグラフィー(GC)によるか、または液体クロマトグラフィー(LC)によって求めることができるが、これについては後ほど実施例で説明する。本発明によるDPSには、好ましくは0.005重量%を超える、より好ましくは0.05重量%を超える、さらにより好ましくは0.5重量%を超える、最も好ましくは1重量%を超えるそのようなモノマーを含んでいる。その一方で、それには、好ましくは5重量%未満、より好ましくは4.5重量%未満、さらにより好ましくは4重量%未満、最も好ましくは3.5重量%未満の量で含んでいる。

40

## 【0105】

本明細書中の好ましい実施態様においては、上述の少なくとも一つの不純物限界(最大

50

許容含量 / 純度標準)に適合する本発明のDPSは、その中に、たとえば図(7)~(11)に示したもののような、少なくとも1種のオリゴ(アリールエーテルケトン)を含んでいる。オリゴ(アリールエーテルケトン)は、実施例に示されているように、LCによって検出することができる。そのようなオリゴ(アリールエーテルケトン)の量には制限はなく、実施例において測定されているように、たとえば0.03面積%~3面積%の範囲をとることができる。オリゴ(アリールエーテルケトン)の量は、好ましくは0.03面積%より多い、より好ましくは0.1面積%より多い、さらにより好ましくは0.5面積%より多い、最も好ましくは1.0面積%より多い。その一方で、オリゴ(アリールエーテルケトン)の量は、好ましくは5面積%より少ない、より好ましくは4面積%より少ない、さらにより好ましくは3面積%より少ない、最も好ましくは2面積%より少ない。

10

#### 【0106】

本発明のまた別な態様は、本発明による上述のDPSを含む溶媒の中でポリ(アリールエーテルケトン)を調製するための方法に関する。本発明の関連する態様は、PAEKを生産するための方法における、上述の高度に純粋なDPSの使用に関する。

#### 【0107】

PAEKは、求核性経路または求電子性経路のいずれかで、各種の出発原料から調製することができる。当業者周知の一つの求核的な方法には、少なくとも1種のビスフェノールと少なくとも1種のジハロベンゾイド化合物との一般的には実質的に等モルの混合物(2モノマー経路の場合)または少なくとも1種のハロフェノール化合物(1モノマー経路の場合)を反応させることが含まれる。この求核的経路は一般的には、DPS中で、アルカリ金属炭酸塩の存在下、多くの場合不活性雰囲気下、また多くの場合ポリマーの融点に近い温度で実施する。そのアルカリ金属炭酸塩としては、好ましくは、下記の実施態様(E)で規定するようなある種の粒径分布を有する粒子状炭酸ナトリウムが挙げられる。

20

#### 【0108】

##### 実施態様(E)

本発明の好ましい実施態様(E)においては、ポリ(アリールエーテルケトン)を調製するための方法が、芳香族求核的置換反応による方法である:

- ・ ジフェニルスルホンを含む溶媒中(ここで前記ジフェニルスルホンは、先に規定された不純物限度の少なくとも一つに適合している)、および
- ・ 粒子状炭酸ナトリウムの存在下(ここで前記粒子状炭酸ナトリウムは、次の粒径分布を有している:

$D_{90} = 45 \mu\text{m}$ 、および $D_{90} = 250 \mu\text{m}$ 、および $D_{99.5} = 710 \mu\text{m}$ ).

30

#### 【0109】

本明細書で使用するとき、 $D_{xx} = Y \mu\text{m}$ として表される炭酸ナトリウムの粒径分布は、試料中の重量による炭酸ナトリウム粒子のパーセント( $xx\%$ )が、直径 $Y \mu\text{m}$ 以下であるということを示している。

#### 【0110】

その一方で、実施態様(E)においては、「あまりにも微細な」 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ は回避されるが、その理由は、そのために、取扱が困難な嵩密度が低い製品が生じ、また調節することが困難な合成反応動力学がもたらされる可能性が特に強いからである。この点に関連して、本願出願人は、 $D_{90} = 45 \mu\text{m}$ である $\text{Na}_2\text{CO}_3$ が有益であることを見出した。

40

#### 【0111】

その一方で、実施態様(E)においては、「大きな」粒子、特に「極めて大きな」粒子(すなわち、典型的には約 $710 \mu\text{m}$ 以上)をある程度の量で含む $\text{Na}_2\text{CO}_3$ もまた回避されるべきであるが、その理由は、そのために特に、重合速度が低下したり、あるいは( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 量を固定したとして)望ましくない程多量の $\text{K}_2\text{CO}_3$ またはその他の大量のアルカリ金属炭酸塩を使用する必要があったりするからである; ある程度の量の「大きな」粒子、特に「極めて大きな」粒子を含む $\text{Na}_2\text{CO}_3$ はさらに、動力学的に一貫性に乏しい重合をもたらす可能性がある。この点に関連して、本願出願人は、 $D_{90} = 25$

50

$0 \mu\text{m}$ 、かつ  $D_{99.5} = 710 \mu\text{m}$  である  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が有益であることも見出した。

【0112】

実施態様 (E) に従った粒子状炭酸ナトリウムを使用することによって、いくつかのメリットが得られるが、そのようなメリットとしては、水と共に沸混合物を形成する共溶媒たとえば p - キシレンを存在させなくても容易に P A E K を合成することが可能であり、それによって残存共溶媒を微量も含まない P A E K を調製できることが挙げられる（そのような共溶媒、たとえば p - キシレンは、一般的には毒性がある）。P A E K 樹脂の合成に使用される、水と共に沸混合物を形成する共溶媒は、当業者には公知であり、p - キシレンに加えて、クロロベンゼン、トルエンなどが挙げられる。実施態様 (E) に従った粒子状炭酸ナトリウムを使用することによって、着色が少なく、より白色の P A E K 樹脂を生産することも可能となる。実施態様 (E) に従った粒子状炭酸ナトリウムを使用することによって、さらに、動力学的な一貫性が改良されるというメリットも生じる。  
10

【0113】

実施態様 (E) に従った炭酸ナトリウム粒子の  $D_{99.5}$  は、好ましくは大きくて  $630 \mu\text{m}$ ；より好ましくは大きくて  $500 \mu\text{m}$ ；さらにより好ましくは大きくて  $425 \mu\text{m}$ ；最も好ましくは大きくて  $355 \mu\text{m}$  である。

【0114】

実施態様 (E) に従った炭酸ナトリウム粒子の  $D_{90}$  は、小さくても  $63 \mu\text{m}$ ；より好ましくは小さくても  $90 \mu\text{m}$ ；さらにより好ましくは小さくても  $112 \mu\text{m}$  である。  
20

【0115】

実施態様 (E) に従った炭酸ナトリウム粒子の  $D_{90}$  は、大きくて  $212 \mu\text{m}$ ；より好ましくは大きくて  $180 \mu\text{m}$ ；さらにより好ましくは大きくて  $150 \mu\text{m}$  である。  
20

【0116】

実施態様 (E) のある種の好ましい副実施態様 (sub-embodiment) においては、その炭酸ナトリウムが以下の粒径分布を有している：

- $D_{99.5} = 630 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 212 \mu\text{m}$ 、および  $D_{90} = 45 \mu\text{m}$ ；または
- $D_{99.5} = 500 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 212 \mu\text{m}$ 、および  $D_{90} = 45 \mu\text{m}$ ；または
- $D_{99.5} = 425 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 212 \mu\text{m}$ 、および  $D_{90} = 45 \mu\text{m}$ ；または
- $D_{99.5} = 630 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 180 \mu\text{m}$ 、および  $D_{90} = 45 \mu\text{m}$ ；または
- $D_{99.5} = 500 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 180 \mu\text{m}$ 、および  $D_{90} = 45 \mu\text{m}$ ；または
- $D_{99.5} = 425 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 180 \mu\text{m}$ 、および  $D_{90} = 45 \mu\text{m}$ ；または
- $D_{99.5} = 630 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 212 \mu\text{m}$ 、および  $D_{90} = 63 \mu\text{m}$ ；または
- $D_{99.5} = 500 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 212 \mu\text{m}$ 、および  $D_{90} = 63 \mu\text{m}$ ；または
- $D_{99.5} = 425 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 212 \mu\text{m}$ 、および  $D_{90} = 63 \mu\text{m}$ ；または
- $D_{99.5} = 630 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 212 \mu\text{m}$ 、および  $D_{90} = 90 \mu\text{m}$ ；または
- $D_{99.5} = 500 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 212 \mu\text{m}$ 、および  $D_{90} = 90 \mu\text{m}$ ；または
- $D_{99.5} = 425 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 212 \mu\text{m}$ 、および  $D_{90} = 90 \mu\text{m}$ 。

【0117】

実施態様 (E) に従った炭酸ナトリウムの粒径分布は、機械的な篩別法によって求めることができる。この方法は、容易であること、応用範囲が広いこと、および繰り返し精度が高いことから評価に値する。機械的な篩別法は一般的には、一連の重ね合わせた篩の上で各種の画分に機械的に分離することに基づいている。その分析は、部分的または全面的に A S T M E 359 - 00 (再承認、2005)<sup>\*1</sup> に従って実施することができる（その A S T M の全含量を、参考として引用し本明細書に組み入れる）。A S T M E 359 - 00 (再承認、2005)<sup>\*1</sup> は、特に炭酸ナトリウムについて、特に篩分析で実施される各種の測定に関するものである。粒径分布は、自動の機械的篩別装置、たとえば R o - Tap RX - 29 篩振盪機 (W. S. Tyler Company から市販) を用いて測定するのが有利である。篩振盪機の上に載せる篩は、標準の I S O 3310 - 1 または A S T M E - 11 に準じたものが有利であり、好ましくは、スクエアメッシュのワイヤステンレス鋼製円形篩、直径  $200 \text{ mm}$  の金属マウントである。その装置および篩  
40

は、参照粉体を用いて定期的にチェックをしておくのが有利であり、恐らくは損傷を受けた金網から起きるであろう偏差をいち早く見つけるために、その調節頻度を可能な限り高くするのが望ましい。典型的には、以下のように進める：上から下へと目開きが小さくなる順序で篩を重ね合わせて組立てる；検討の対象となる粉体の一定重量を化学天秤で秤量して、最も広い篩の上に載せる；篩別機を振動させることによって、その粉体原料を格段の篩を通過させる；その篩別操作を所定の時間続ける；篩上の残分を化学天秤を用いて秤量し、その原料の初期重量に対して数学的に関連づける。残分の重量から、特に  $D_{90}$  および  $D_{99.5}$  の値を計算することができる。一般的には、この計算は次のようにして行う：

1) それぞれの篩の上に残った試験体の重量パーセントを計算する。

10

2) それぞれの篩を通過した重量パーセントを出して累積する。

#### 【0118】

結果をグラフに表すことができるが、ここでそのY軸は、特定の篩の上に保持された累積重量パーセント粒子を表す。そのX軸は、篩のサイズに相当する。特定の篩についてのY値は、その篩の上に保持された粒子の重量に、それよりも上の目がより大きい篩全部の上に保持された粒子の重量を加え、その合計を試料の全重量で割り算することによって計算することができる。

#### 【0119】

これらの篩は、特に L A V A L L A B I n c . から市販されている、直径 200 mm の ISO 3310-1 または ASTM E-11 の試験用篩とすることができます。一つのある種の適切な篩の組は、直径 200 mm の 8 枚組の ISO 3310-1 または ASTM E-11 試験篩からなっていて、次のような開口サイズまたは ASTM 開口名称を有している：1000  $\mu\text{m}$  (ASTM No. 18)、500  $\mu\text{m}$  (ASTM No. 35)、250  $\mu\text{m}$  (ASTM No. 60)、180  $\mu\text{m}$  (ASTM No. 80)、125  $\mu\text{m}$  (ASTM No. 120)、90  $\mu\text{m}$  (ASTM No. 170)、63  $\mu\text{m}$  (ASTM No. 230)、および 45  $\mu\text{m}$  (ASTM No. 325)。

20

#### 【0120】

篩別分析の最後に、それぞれの篩の上で捕集された重量分率を計算することができる。

$w_i$ 、サイズ  $x_i$  の、篩  $i$  上の画分は、次のとおりである：

#### 【0121】

30

#### 【数1】

$$\phi_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

[式中、 $w_i$  は、篩  $i$  試料重量の上で捕集された粉体の重量である。]

#### 【0122】

40

したがって、サイズ  $x_t$  より下のパーセント  $P_t$  は、次のように定義される：

#### 【0123】

#### 【数2】

$$P_t = \sum_{i=1}^{t-1} \phi_i$$

#### 【0124】

累積曲線を得るためにには、サイズ  $x_t$  より下のパーセント  $P_t$  を、 $x_t$  に対してプロッ

50

トすることができる。その曲線は、それぞれのポイントで次の勾配を考えることで引くことができる：

【0125】

【数3】

$$\left( \frac{dP}{dx} \right)_{x=x_t} = \frac{\phi_t}{x_{t+1} - x_t}$$

【0126】

3)  $D_z$  値 ( $0 < z < 100$ ) を求める、たとえば、 $D_{9,0}$  および  $D_{9,9.5}$  を求める。

【0127】

$D_z$  は、 $P = z / 100$  の場合の曲線の横座標と定義される、すなわち、試料の  $z$  重量 % が、 $D_z$  のサイズよりも下にある。

【0128】

$D_{9,0}$  は、 $P = 0.90$  の場合の曲線の横座標と定義される、すなわち、試料の 90 重量 % が、 $D_{9,0}$  のサイズよりも下にある。

【0129】

$D_{9,9.5}$  は、 $P = 0.995$  の場合の曲線の横座標と定義される、すなわち、試料の 99.5 重量 % が、 $D_{9,9.5}$  のサイズよりも下にある。

【0130】

粒子状  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の粒径分布、特に  $D_{9,0}$  および  $D_{9,9.5}$  を測定するための方法の例装置：

- ・ 機械的篩別装置：重ね合わせた篩の積み重ねに対して、水平面での動きと、垂直軸の方向の衝撃とを組み合わせて伝えることができるもの（使用装置：R O - T A P R X - 29 Model または相当品、1分間あたり、水平方向 278 回転、150 タップ）。
- ・ 一連の円形篩：ワイヤステンレス鋼、スクエアメッシュ、金属マウント、直径 200 mm、NF ISO 3310-1 標準に準拠したもので、標準粉体を用いて定期的にチェックしたもの。

目開きが小さくなる順序で重ね合わせた篩（サイズの単位は、 $\mu\text{m}$ ）：1000  $\mu\text{m}$ 、500  $\mu\text{m}$ 、250  $\mu\text{m}$ 、180  $\mu\text{m}$ 、125  $\mu\text{m}$ 、90  $\mu\text{m}$ 、63  $\mu\text{m}$ 、および 45  $\mu\text{m}$ 。

- ・ 化学天秤：精度 0.01 g。

【0131】

試験法：

- ・ 試験体：70 g の粉体、0.01 g 単位まで秤量。
- ・ その試験体を積み重ねた篩の上に置き、それを装置にとりつける。
- ・ 篩別、15 分間。
- ・ それぞれの篩の内容物を秤量、0.01 g 単位まで。

【0132】

計算：

それぞれの篩の上に残った試験体の重量パーセントを計算する。

【0133】

それぞれの篩を通過した重量パーセントを出して累積する。

【0134】

グラフで内挿することによって、90 % および 99.5 % の累積重量パーセント ( $D_{9,0}$ 、 $D_{9,9.5}$ ) と等価の目開きを求める。

【0135】

実施態様 (E) において使用する炭酸ナトリウムの粒径分布は、前記プロセスにおいて使用される全体の炭酸ナトリウムを代表する試料について求めるのが有利である。適切な

10

20

30

40

50

サンプリングを実施するには、当業者ならば、一般的な常識の一部を構成していて各種の専門辞典に広く記載されているような、各種のサンプリングの推奨規格に依存するのが有利であろうが、そのようなものを非限定的に挙げれば、たとえば「Sampling】，Reg. Davies, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", online E., 2000がある（そのすべての内容を、参考として引用し本明細書に組み入れる）。炭酸ナトリウムは、易流動性の粉体と見なすことができるので、貯蔵された易流動性の粉体のために適したサンプリング手順を使用するのが好ましいであろう。

## 【0136】

炭酸ナトリウムは、重質炭酸ナトリウムまたは軽質炭酸ナトリウムのいずれかの形態で、広く市場で入手可能である。軽質炭酸ナトリウムは、軽質ソーダ灰とも呼ばれ、一般的にはISO 903標準に従って測定して、 $0.48 \text{ kg/dm}^3$  ~  $0.65 \text{ kg/dm}^3$  の間の自由流動密度を有している。重質炭酸ナトリウムは、一般的に重質ソーダ灰と呼ばれており、一般的にはISO 903標準に従って測定して、 $0.90 \text{ kg/dm}^3$  ~  $1.20 \text{ kg/dm}^3$  の間の自由流動密度を有している。一般的には、市場で入手可能な重質炭酸ナトリウムおよび市場で入手可能な軽質炭酸ナトリウムのいずれも、実施態様（E）によって要求される粒径分布は有していない。それでも、以下において説明するが、適切な粒径要件を備えた炭酸ナトリウムを得るために方法を選び、それを得ることは、当業者にとって容易である。

## 【0137】

本明細書の実施態様（E）によって要求される粒径分布を有する重質炭酸ナトリウムは、とりわけ、実施態様（E）には従わない粒径分布を有する重質炭酸ナトリウムを、適切に摩碎し、および／または篩別することによって得ることができる。重質炭酸ナトリウムに関する限りでは、少なくとも1段の摩碎工程とそれに続く少なくとも1段の篩別工程を含んでいる方法が好ましい。適切な摩碎機としてとりわけ挙げることができるのは、ジェットミルたとえば、ヘリカルジェットミル、オーバルチューブジェットミル、カウンタージェットミル、フライダイズドベッドジェットミル、およびボールアンドプレートジェットミルなどを使用することができる。適切な篩としては、とりわけ、 $710 \mu\text{m}$ 、 $630 \mu\text{m}$ 、 $500 \mu\text{m}$ 、 $400 \mu\text{m}$ 、 $300 \mu\text{m}$ 、 $250 \mu\text{m}$ 、 $200 \mu\text{m}$ 、 $150 \mu\text{m}$ 、および $125 \mu\text{m}$ の篩が挙げられる。

## 【0138】

本明細書の実施態様（E）において要求される粒径分布を有する軽質炭酸ナトリウムもまた、実施態様（E）には従わない粒径分布を有する軽質炭酸ナトリウムを、適切に摩碎し、および／または篩別することによって得ることができる。しかしながら、軽質炭酸ナトリウムに関する限りでは、いかなる摩碎工程も含まない方法が好ましいが、そのような方法には、篩別工程が含まれていても、含まれていなくてもよい。実施態様（E）における粒径分布を有する軽質炭酸ナトリウムを得るために特に好ましい方法には、1種または複数のグレードの市場で入手可能な軽質炭酸ナトリウムの多くのロットから前記軽質炭酸ナトリウムを選択することが含まれるが、これについては以下で詳しく説明する。本願出願人が、各種の供給源からの、市場で入手可能な（未粉碎の）軽質炭酸ナトリウムの多くのロットの粒径分布を測定したところ、それらのすべてのロットの間でも、 $D_{90}$ が $45 \mu\text{m}$ 未満であるものは皆無であるということが観察された。実際のところ、それらの $D_{90}$ は、多くの場合、通常約 $100 \mu\text{m}$  ~ 約 $250 \mu\text{m}$ の範囲にあった、すなわちそれらのロットの多くは、本発明の実施態様（E）における $D_{90}$ について言及された二つの要件に適合していた。市場で入手可能な軽質炭酸ナトリウムの $D_{99.5}$ に関して、本願出願人が観察したところでは、驚くべきことには、それらのロット間の変動が極めて高く、同一のメーカーが同一のプラントで比較的近い時期に製造したロットを検討した場合も含まれる。そのことから賢明な推論を下すとすると、この変動はそれ自体を利するためのものであるようで、その理由は、製造されたロットの内でも、あるものは適切な粒径の要件を備えているが、それに対して同一の市販グレードのある他のロットは、 $710 \mu\text{m}$ を超える

10

20

30

40

50

るD<sub>99.5</sub>を有していて、本発明の実施態様（E）には適合しない。試験した炭酸ナトリウムの内では、SODASOLVAY（登録商標）L炭酸ナトリウム、特にDombe<sup>s</sup>またはRossignano<sup>n</sup>オランダで製造されたものが特に魅力あるが、その理由は、この市販のグレードのかなりの割合が、本発明に適したロットで形成されており、したがって、本願出願人は、本発明の実施態様（E）において使用するのに適した適切なロットを極めて容易に見分けることができるからである。

#### 【0139】

実施態様（E）の要件を満たす炭酸ナトリウム粉体を使用することから得られる重要な驚くべきメリットは、それによって、PAEKの調製の際に使用される炭酸カリウム、およびさらに一般的には各種その他の高級アルカリ金属炭酸塩の量が限定できるようになるからである。炭酸カリウム以外の高級アルカリ金属炭酸塩としては、炭酸ルビジウムおよび炭酸セシウムが挙げられる。10

#### 【0140】

したがって、実施態様（E）においては、A / Naのモル比（ここで、Aは、K、Cs、もしくはRbのいずれか、またはそれらの各種組合せを表す）は、多くとも0.050mol - A / mol - Na、好ましくは多くとも0.020mol - A / mol - Na、より好ましくは多くとも0.010mol - A / mol - Naとすることができます。特に驚くべき特定の副実施態様においては、そのモル比A / Naが、0に等しい（すなわち、K、CsおよびRbが存在しなくても、求核的置換反応が起きる）。また別な副実施態様においては、A / Naのモル比は、（たとえば、先に規定された上側限界に従って）低レベルには維持されるけれども、0よりは高く、好ましくは少なくとも0.001mol - A / mol - Na、より好ましくは少なくとも0.002mol - A / mol - Na、さらにより好ましくは少なくとも0.003mol - A / mol - Naである。20

#### 【0141】

炭酸ナトリウムの場合の粒径分布とは異なって、炭酸カリウムが存在している場合、その粒径分布は、あまり重要ではないが、ただし極めて微細に摩碎した炭酸カリウムを使用すると、重合動力学の面でわずかにさらなる改良が認められる可能性はある。本発明のさらに別な態様は、上述の方法によって得ることが可能なPAEKに関する。

#### 【0142】

実施態様（E）の一つの具体的な副実施態様においては、そのポリ（アリールエーテルケトン）を調製するための方法が、先に述べた実施態様（D）に適合するような技術的限度にさらに直面する。30

#### 【0143】

PAEKが、PEKまたはPEEKであるのが好ましい。

#### 【0144】

上述の本発明の記載は、それを製造し使用する方法およびプロセスを提供することにより、当業者であれば誰でもが、同じように製造し使用することが可能になるようにしているが、この実施可能とすること（enablement）は、特に添付された請求項の主題のために提供されたものであり、それは元の記述の一部を構成し、以下の好ましい実施態様を含む。40

#### 【0145】

本明細書で使用するとき、「からなる群から選択される」、「から選択される」などの文言には、特定された物質の混合物も含まれる。本明細書で使用するとき、「含む（contain）」などの用語は、特に断りがない限り、「少なくとも～を含む（including at least）」を意味するオープンタームである。「～をあげることができる（mention may be made）」などの文言は、使用可能な物質の例の前置きとなるもので、本発明を列記されたその特定の物質に限定するものではない。

#### 【0146】

本明細書に引用された、すべての参考文献、特許、特許出願、試験法、標準、文書、公50

刊物、パンフレット、テキスト、記事などは、参考として引用し本明細書に組み入れたものとする。数字的な限界または範囲が記載されている場合には、その両端も含まれる。さらに、数字的な限界または範囲の中にあるすべての数値およびサブレンジもまた、あたかも明示的に記述されたかのように、明確に含まれる。

#### 【0147】

これまでの記述は、当業者が本発明のものを製造し使用することが可能となるように提供され、特定の用途およびその要件の文脈において、提供されたものである。好ましい実施態様に対して各種の修正を加えることは、当業者にはたやすく明瞭であろうし、そしてまた本明細書に規定された包括的な原理は、本発明の精神と範囲から外れることなく、他の実施態様および用途に適用できるであろう。したがって、本発明の意図するところは、本発明が例示された実施態様に限定されることなく、むしろ本明細書に開示された原理および特徴に矛盾しない最も広い範囲に合致するという点にある。これに関連して、本発明の中のある種の実施態様は、本発明のすべてのメリットを示したものではなく、広く受け取られるべきである。10

#### 【実施例】

#### 【0148】

先に述べたように、当業者ならば、DPSの中に存在している上述の不純物の量の測定法を知っており、またそれを測定して、所定の不純物が本発明の最大許容含量に適合しているかどうかの判定ができる。しかしながら、測定方法の間で不一致がある場合には、以下の方法が支配する。20

#### 【0149】

##### ジフェニルスルホン中の酸度および塩基度の分析

約3gのジフェニルスルホン試料を、0.1mgの単位まで秤量し、空のガラス製滴定容器に加えた。その同じ滴定容器の中に55mLの高純度塩化メチレンを添加し、次いで1リットルあたり37%塩酸の6滴を含む5.00mLアリコートのスパイク溶液(spike solution)を添加した。次いでその容器を、ビュレットチップ、pH電極、およびマグネチックスターラーを含む滴定用セルアセンブリーに取り付けた。次いでその容器を、二酸化炭素を含まない窒素を用いて5~7分間バージした。窒素バージを続けながら、メタノール：トルエン(1:12)中0.025Nの水酸化テトラブチルアンモニウムを用いてその容器の内容物を滴定し、強い酸側の終点に達するまでに必要とした滴定液の容積を測定した。試料を加えないこと以外は、同じパラメーターを用いてブランク滴定を実施した。次式を使用して結果の計算を行った：

$$\text{酸度} = ((V_{S1} - V_{B1}) * N * 100000) / W \text{ (単位:マイクロ当量/g - 試料)}$$

#### 【0150】

ここで、VS1は、試料溶液を滴定したときに、強い酸/塩基当量点に達するまでに必要として滴定液の量(mL)であり、VB1は、ブランク溶液だけを滴定したときに、強い酸/塩基当量点に達するまでに必要として滴定液の量(mL)であり、Wは、試料の重量であり、そしてNは、水酸化テトラブチルアンモニウム滴定液の規定度である。酸度がマイナスであるならば、その試料には塩基性の化学種が含まれている。40

#### 【0151】

##### ジフェニルスルホン中のナトリウム、カリウム、および鉄の定量

ジフェニルスルホン中のナトリウム、カリウム、および鉄の濃度は、試料を灰化させてから、誘導結合プラズマ原子分光分析法による元素濃度測定によって求めた。化学天秤を使用して、約3gのジフェニルスルホン試料を白金るつぼの中に秤り込んだ。それぞれの試料に、微量金属分析グレード(trace metals grade)の濃硫酸の2滴を加え、るつぼを250に設定したマッフル炉の中に入れた。ジフェニルスルホンが蒸発したら、炉の温度を525に上げて、1時間かけて有機残分を完全に除去した。るつぼに1mLの濃塩酸を添加して、金属残分を溶解させ、50に加温して灰分を溶解させた。5mLの脱イオン水を加えてさらに加温してから、るつぼの内容物を、25mLメ50

スフラスコに定量的に移し、脱イオン水を用いて標線まで希釈し、十分に混合した。次いでその希釈した溶液を、ナトリウム、カリウム、および鉄の認証標準溶液から作製した標準液を規準にして分析した。対象となる元素について、以下の波長で発光をモニターした：ナトリウム：589.592 nm、カリウム：766.490 nm、鉄：238.204 nm。分析に使用したプラズマ条件は次の通りであった：プラズマ入力電力：1300ワット、プラズマアルゴン流量：15リットル／分、補助アルゴン流量：0.5リットル／分、ネブライザー流量：1.2リットル／分、試料流量：1.5ミリリットル／分。試料中の元素濃度は、元素発光線濃度から、ICP運転ソフトウェアを用いて計算した。

## 【0152】

## ジフェニルスルホン中の全塩素の定量

10

ピンセットを用いて、きれいな乾燥させた燃焼ポートを微量天秤の上に載せ、天秤の零点調整をした。1 mg のジフェニルスルホン試料をポートの中で秤量し、0.001 mg の単位まで記録した。その燃焼ポートおよび試料を、Thermo Electron Corporation ECS 1200 Halogen Analyzer の導入ポートに置き、ポートを閉じた。その機器のコンピューターの試料重量の項目にその試料の重量を入力した。次いで、試料分析サイクルを開始させた。試料を、アルゴンと酸素との混合ガスの中で燃焼させ、その燃焼生成物を燃焼ガス流れを用いて、滴定セルの中へ移動させた。燃焼により生成した塩化水素を、そのガス流れからセルの溶液の中に吸収させ、銀イオンを使用した電量滴定を行わせた。滴定が終わると、全塩素含量が表示された。

## 【0153】

20

## ジフェニルスルホン中の水の定量

ジフェニルスルホン中の水含量は、ASTM D 6869 - 03 ( Karl Fisher ) に従って、以下のパラメーターを使用して求めた：

ページオープン温度：100

ページ時間：1800秒

試料重量：1 g ( 0.0001 g まで測定 )

較正：純水（この場合、ミクロキャピラリー法）

キャリヤーガス：アルゴン（モレキュラーシーブ 4 A を用いて乾燥）

キャリヤーガス流量：100 mL / 分。

## 【0154】

30

蒸気中の水を、Karl Fisher 容量滴定法により分析した。

## 【0155】

液体クロマトグラフィーによるジフェニルスルホン中のジフェニルスルフィド、残存フッ素化モノマー、およびオリゴ（アリールエーテルケトン）の定量

HPLC 分析は、Waters Alliance 2795 LC 装置で、Supelco Discovery HS F5 25 cm × 4.6 mm カラムを用いて実施した。分析条件は次の通りであった：

移動相：アセトニトリル／脱イオン水

グラジエント：60 / 40（アセトニトリル／水）、5 分間保持、さらなる 10 分間の間にアセトニトリル 100 % にまで上昇、100 % アセトニトリルで 5 分間保持

40

流量：1 mL / 分

注入量：10 μL

検出：UV 254 nm

## 【0156】

その試料は、10 g のアセトニトリル中に 0.2 g の DPS を溶解させることによって調製した。ジフェニルスルフィドおよび残存モノマーの濃度は、外部較正標準として低濃度のジフェニルスルフィドおよびモノマー標準液（市販品）を用いて、定量した。DPS の保持時間は 6.2 分、ジフェニルスルフィドの保持時間は 10.7 分であった。4,4'-ジフルオロベンゾフェノンの保持時間は、9.1 分であった。オリゴ（アリールエーテルケトン）の保持時間は、たとえば図（7）、（8）および（11）に示したものによ

50

うに、15.3、18.0、および15.1分である。それらは、L C - M S（液体クロマトグラフィー-質量分析）によって同定した。D P S試料中におけるそれらの濃度は、(それらのピーク面積) / (D P Sプラス不純物の全ピーク面積)から計算した。

#### 【0157】

ガスクロマトグラフィーによるジフェニルスルホン中のモノクロロジフェニルスルホンおよびモノメチルジフェニルスルホンの定量

G C 分析は、H P 5 8 9 0 Series 11 ガスクロマトグラフで、R e s t e k R T x - 5 M S、15 m × 0.25 mm 内径 × 0.25 μm 膜厚のカラムを用いて実施した。以下のG C 条件を使用した：

ヘリウム流量：1 mL / 分

10

注入口温度：250

F I D 温度：250

オーブン温度プログラム：100、保持1分間、30 / 分で250まで、保持1分間

全測定時間：14分間

注入量：1 μL

分割比：40 / 1

#### 【0158】

その試料は、5 mL のアセトン中に0.2 g のD P Sを溶解させることによって調製した。モノメチルジフェニルスルホン異性体のG C 保持時間は8.0および8.1分、モノクロロジフェニルスルホンは8.2分であった。不純物の同定は、試料溶液をG C M Sにかけることによって求めた。不純物濃度は、G C - F I D ピーク面積から計算した面積%として評価した。数種の異性体が存在している場合には、濃度にはそれらの異性体を合計したものが含まれる。

20

#### 【0159】

アセトン中におけるD P Sの色(A P H A)の定量

25で、20 g のジフェニルスルホンを80 g のアセトン中に溶解させる。使用したアセトンには、0.5重量%未満の水を含む。

#### 【0160】

溶液の色は、P t - C o 標準液と比較してA P H Aスケール(A S T M D 1 2 0 9 - 0 0)で測定するが、比較のためにG r e t a g M a c b e t h C o l o r E y e C i 5 S p e c t r o p h o t o m e t e rを使用する。

30

#### 【0161】

使用したブランクは、蒸留水であった。

#### 【0162】

最終ポリマーの色の測定

成形したブラック(厚み2.5 mm、370 / 19.4 bar / 15分間、次いで370 / 26.1 bar / 5分間で圧縮成形して得たもの。完全に結晶化させるために、そのブラックを、40分間かけて室温にまで徐々に冷却した)の色を、D 6 5 光源下、10度の角度で測定した(1964 CIE)。色の測定値は、1976年にCIE(Commission Internationale de l'Éclairage)によって定義されたL\*、a\*、b\*の三刺激値座標を用いて表す(K. Nassau, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 2004, Chapter 7, p. 303 ~ 341)。測定はすべて、G r e t a g M a c b e t h C o l o r E y e C i 5 S p e c t r o p h o t o m e t e rを用いて実施したが、3光線拡散 / 8" 6" 球光学配置、バンドパス10 nm、スペクトル範囲360 nm ~ 750 nmであった。ブラックは、分光計の目で直接測定し、一つだけの読みを採用した。光源はD 6 5(自然照明)であった。A S T M E 3 0 8 - 0 6 に従ってL\*、a\*、b\*を測定した。バンドパス補正は適用しなかった。

40

。

50

## 【0163】

## 固有粘度

固有粘度は、Cannon-Fenske粘度計チューブ(No.50)を使用して、無水のメタンスルホン酸の中、30°で測定した。インヘント粘度と濃度ゼロに外挿した還元粘度との平均値を用いた。

## 【0164】

## 反応実施例1～11

これらの実施例に使用したジフェニルスルホンは、Proviron(Belgium)、Sloss(US)、Wuhan Zhengmao(China)の各社から入手したものであり、さらなる精製をすることなく使用した。それらの試料の分析は、上述の分析方法を用いて実施した。10

## 【0165】

攪拌機、N<sub>2</sub>導入チューブ、反応媒体中に浸漬させた熱電対をつけたClaisenアダプター、ならびにコンデンサーおよびドライアイストラップ付きのDean-Starkトラップを取り付けた500mLの4口反応フラスコの中に、127.82gのジフェニルスルホン(その品質は後の表1に記載)、28.5983gのp-ヒドロキノン(p-ヒドロキノンは、典型的には最高0.6%までの水を含んでいる可能性がある-ここでの重量は、乾燥規準の、すなわち湿分含量を補正した後のp-ヒドロキノンの重量である)、および57.2337gの4,4'-ジフルオロベンゾフェノン(2,4'-ジフルオロベンゾフェノンおよび4-モノフルオロベンゾフェノンを合わせて、多くとも1250ppmの量で含む)を導入した。20

## 【0166】

反応実施例3および4は、もっと希薄な条件下、すなわち、127.82gではなく、175.00gのジフェニルスルホンを用いて実施した。真空下にフラスコの内容物を脱気してから、高純度窒素(O<sub>2</sub>含量10ppm未満)を充填した。その操作を2回繰り返した。次いでその反応混合物を、一定の窒素バージ下(60mL/分)に置いた。

## 【0167】

その反応混合物を徐々に冷却して150°とした。150°で、28.4259gの乾燥Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(D<sub>90</sub> 45μm、D<sub>90</sub> 250μm、およびD<sub>99.5</sub> 710μm)と、0.1800gの乾燥し微細に摩碎されたK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(D<sub>90</sub> < 45μm)との混合物を、粉体用ディスペンサーを介して、30分かけて反応混合物に添加した。その添加が終わったら、反応混合物を、1°/分で320°にまで昇温させた。320°で50分置いてから、反応器の窒素バージを保ちながら、6.8203gの4,4'-ジフルオロベンゾフェノン(2,4'-ジフルオロベンゾフェノンおよび4-モノフルオロベンゾフェノンを合計して多くとも1250ppmの量で含む)をその反応混合物に添加した。5分後に、その反応混合物に0.4420gの塩化リチウムを添加した。10分後に、もう一度2.2734gの4,4'-ジフルオロベンゾフェノン(2,4'-ジフルオロベンゾフェノンおよび4-モノフルオロベンゾフェノンを合計して多くとも1250ppmの量で含む)を反応器に添加し、その反応混合物をその温度に15分間保った。次いで、その反応器の内容物を、反応器からSSパンの中に注いで冷却させた。その固体物を破碎し、アトリションミルの中で摩碎し、2mmの篩を通した。アセトンおよび水を用い、1~12の間のpHで、その混合物からジフェニルスルホンおよび塩類を抽出した。最後の洗浄水は、6~7の間のpHを有していた。次いでその粉体を、反応器から取り出し、真空下120°で12時間乾燥させると、67~70gの白色の粉体が得られた。3040

## 【0168】

実施例1～5では、高品質のPEEKの調製における高純度DPSの使用を記載している。

## 【0169】

実施例6～11は、比較例であって、次のような悪影響が認められる：  
高いナトリウムおよび塩素含量(6および7)、50

高い鉄含量(7)、  
高い残存酸度(8)、  
高いモノメチルジフェニルスルホン(9)、  
高いモノクロロジフェニルスルホンおよび塩素含量(10)、  
高い水含量(11)。

#### 【0170】

実施例12：ガラス容器中の蒸留によるジフェニルスルホンの回収およびPEEK反応におけるその使用

81.1重量%のアセトン、12.2重量%のジフェニルスルホン水、6.1重量%の水、0.51重量%の4,4'-ジフルオロベンゾフェノン(モノマー)、650 ppmのNaCl、および60 ppmのKClを含む混合物を、7重量%の水を含む5140 gのアセトンを用いて、1300 gの実施例1からの反応混合物を抽出することによって得た。その抽出物にはさらに、未定量(undetermined amount)のp-ヒドロキノン塩、オリゴ(アリールエーテルケトン)なども含まれている。

#### 【0171】

機械式攪拌機(ガラス製)、ガラス製サーモウェル中の熱電対、窒素導入チューブ、捕集フラスコ付きの断熱したVigreuxカラムを取り付けた、10 Lのガラス製4口丸底フラスコの中に、4.9 kgの上述の溶液を導入した。大気圧下で、55~63(液体温度)の間で、アセトンを捕集した。次いで、窒素を用いて圧力を2.7 barにまで上げると、温度が上昇して130となった。上部で、水を捕集した。次いで圧力を低下させて76 Torrとし、温度をさらに250~255にまで上げた。4,4'-ジフルオロベンゾフェノンとジフェニルスルホンとの混合物を、上部で捕集した。圧力をさらに下げて52 Torrとし、それと同一の温度で、残りのジフェニルスルホンを上部で捕集した。ジフェニルスルホンと4,4'-ジフルオロベンゾフェノンとの最終的な混合物(0.57重量%)を回収すると、収率85%であった(単離されたもの、251 g)。そのようにして得られたジフェニルスルホンの分析結果は、表1の12番に見出すことができる。

#### 【0172】

そして回収した溶媒(DPS)を使用して、以下のようにしてPEEKを調製した：

#### 【0173】

攪拌機、N<sub>2</sub>導入チューブ、反応媒体中に浸漬させた熱電対をつけたClaisenアダプター、ならびにコンデンサーおよびドライアイストラップ付きのDean-Starkトラップを取り付けた500 mLの4口反応フラスコの中に、128.55 gの回収ジフェニルスルホン(その品質は後の表1に記載)、28.5983 gのp-ヒドロキノン(p-ヒドロキノンは、典型的には最高0.6%までの水を含んでいる可能性がある-ここでの重量は、乾燥規準の、すなわち湿分含量を補正した後のp-ヒドロキノンの重量である)、および56.5009 gの4,4'-ジフルオロベンゾフェノン(2,4'-ジフルオロベンゾフェノンおよび4-モノフルオロベンゾフェノンを合わせて、多くとも1250 ppmの量で含む)を導入した。真空下にフラスコの内容物を脱気してから、高純度窒素(O<sub>2</sub>含量10 ppm未満)を充填した。その操作を2回繰り返した。次いでその反応混合物を、一定の窒素パージ下(60 mL/分)に置いた。

#### 【0174】

その反応混合物を徐々に冷却して150とした。150で、28.4259 gの乾燥Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(D<sub>9,0</sub> 45 μm、D<sub>9,0</sub> 250 μm、およびD<sub>9,9.5</sub> 710 μm)と、0.1800 gの乾燥し微細に摩碎されたK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(D<sub>9,0</sub> < 45 μm)との混合物を、粉体用ディスペンサーを介して、30分かけて反応混合物に添加した。その添加が終わったら、反応混合物を、1/分で320にまで昇温させた。320で50分置いてから、反応器の窒素パージを保ちながら、6.8203 gの4,4'-ジフルオロベンゾフェノン(2,4'-ジフルオロベンゾフェノンおよび4-モノフルオロベンゾフェノンを合計して多くとも1250 ppmの量で含む)をその反応混合物に添加した。

10

20

30

40

50

5分後に、その反応混合物に0.4420gの塩化リチウムを添加した。10分後に、もう一度2.2734gの4,4'-ジフルオロベンゾフェノン(2,4'-ジフルオロベンゾフェノンおよび4-モノフルオロベンゾフェノンを合計して多くとも1250ppmの量で含む)を反応器に添加し、その反応混合物をその温度に15分間保った。次いで、その反応器の内容物を、反応器からSSパンの中に注いで冷却させた。その固体物を破碎し、アトリションミルの中で摩碎し、2mmの篩を通した。アセトンおよび水を用い、1~12の間のpHで、その混合物からジフェニルスルホンおよび塩類を抽出した。最後の洗浄水は、6~7の間のpHを有していた。次いでその粉体を、反応器から取り出し、真空中120度で12時間乾燥させると、66.54gの白色の粉体が得られた。

## 【0175】

10

## 実施例13：非溶媒を用いた沈殿法によるジフェニルスルホンの回収

実施例12で使用したのと同一の抽出物を使用した：その混合物には、81.1重量%のアセトン、12.2重量%のジフェニルスルホン、6.1重量%の水、0.51重量%の4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、650ppmのNaCl、および60ppmのKClを含んでいた。

## 【0176】

機械式攪拌機を取り付けた5000mLの2口丸底フラスコの中に、2000gの脱イオン水を導入した。機械的に激しく攪拌しながら、1000gの上述の抽出物をフラスコに添加した。そのスラリーを、室温で15分間攪拌下に保った。次いで、Buchnerロート上の濾過により固体物を単離した。液体中のジフェニルスルホンの濃度は0.13重量%であった。固体物をフラスコに再導入し、2000gの脱イオン水を添加した。そのスラリーを、室温で30分間攪拌した。次いで、Buchnerロート上の濾過により固体物を単離した。そのウェットケーキ(159.8g)を、真空中(100Torr)60度一夜乾燥させた。回収されたジフェニルスルホン(114.5g、収率91%)の分析値を、表1の13番に示す。

20

## 【0177】

そのようにして得られたDPSを、実施例11と類似の重合反応において使用したが、ただし、使用した回収ジフェニルスルホンの量が131.77gで、また使用したバージンの4,4'-ジフルオロベンゾフェノンの量が53.2805gであった。結果は、表1の13番に見ることができる。

30

## 【0178】

## 実施例14：非溶媒を用いて沈殿させ、次いで低沸点溶媒の画分を蒸発させることによる、ジフェニルスルホンの回収

典型的な重合混合物を抽出することによって、81.1重量%のアセトン、12.2重量%のジフェニルスルホン、6.1重量%の水、0.51重量%の4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、650ppmのNaCl、および60ppmのKClを含む混合物を得た。

## 【0179】

40

機械式攪拌機を取り付けた5000mLの2口丸底フラスコの中に、2000gの脱イオン水を導入した。機械的に激しく攪拌しながら、2000gの上述の抽出物をフラスコに添加した。直ちに、固体の沈殿物が生成した。次いで、その反応フラスコの上に蒸留装置を取り付け、攪拌しながらスラリーを加熱して56~63とした。上部で923gのアセトンを捕集したときに、その装置を全還流条件に切り替えて、スラリーを冷却して室温(23)とした。次いで、Buchnerロート上の濾過により固体物を単離した。液体中のジフェニルスルホンの濃度は0.10重量%であった。固体物をフラスコに再導入し、4000gの脱イオン水を添加した。そのスラリーを、室温で30分間攪拌した。次いで、Buchnerロート上の濾過により固体物を単離した。そのウェットケーキ(325.4g)を、真空中(70Torr)60度一夜乾燥させた。回収されたジフェニルスルホン(228.5g、収率90%)の分析値を、表1の14番に示す。

## 【0180】

50

そのようにして得られたDPSを、実施例11と類似の重合反応において使用したが、ただし、使用した回収ジフェニルスルホンの量が131.91gで、また使用したバージンの4,4'-ジフルオロベンゾフェノンの量が53.1445gであった。それらの結果は、表1の14番に見出すことができる。

#### 【0181】

##### 実施例15：結晶化によるジフェニルスルホンの回収

キシレン(2600g)を用い、還流温度で、実施例1からの反応混合物(1300g)を抽出した。次いでその抽出物を、大気圧下にキシレンを蒸発させて濃縮すると、以下のような典型的な抽出物が得られた。同定された化合物についてのみ、説明する。その他の例においては、その他の化合物たとえばオリゴ(アリールエーテルケトン)も存在していた。

#### 【0182】

リフラックスコンデンサーおよび機械式攪拌機を取り付けた1000mLの2口丸底フラスコの中で、800gの、58.3重量%のp-キシレン、40.0重量%のジフェニルスルホン、および1.7重量%の4,4'-ジフルオロベンゾフェノン(モノマー)を含む還流混合物を、攪拌下、5/分の速度で10にまで冷却した。冷却により形成された固体物(固体物は、80のところで現れはじめる)を、Buchner上の濾過により単離した。ジフェニルスルホン、4,4'-ジフルオロベンゾフェノンおよびキシレン(10重量%)を含むそのウェットケーキ(352g)を、1056gの脱イオン水を入れたフラスコの中に再導入した。丸底フラスコの上に、リフラックスコンデンサーに代えて、Dean-Starkトラップを取り付けた。攪拌下にそのスラリーを加熱して92とし、スラリーからキシレンを、水との共沸混合物として除去した。還流しているスラリーからキシレンがもはや除去されなくなったら、その混合物を低温にまで冷却して、固体物をBuchnerロート上で単離する。真空(100Torr)/60で乾燥させると、2.72重量%の4,4'-ジフルオロベンゾフェノンを含む309gのジフェニルスルホンが単離された。回収したジフェニルスルホンの分析値を、表1の15番に示す。

#### 【0183】

10で、ジフェニルスルホンの収率が最大になる(10でのp-キシレン中へのジフェニルスルホンの溶解度は0.1重量%である)。ジフェニルスルホンからより大量の不純物を除去する必要がある場合には、より高い結晶化温度を使用することもできる: 23では、p-キシレン中へのジフェニルスルホンの溶解度は1.38重量%である。

#### 【0184】

そのようにして得られたDPSを、実施例11と類似の重合反応において使用したが、ただし、使用した回収ジフェニルスルホンの量が131.39gで、また使用したバージンの4,4'-ジフルオロベンゾフェノンの量が53.6598gであった。それらの結果は、表1の15番に見出すことができる。

#### 【0185】

##### 実施例16～19：ジフェニルスルフィドを含むジフェニルスルホンの使用

実施例5において使用したジフェニルスルホンの試料を、量を変えて(0.3～0.8重量%)、ジフェニルスルフィド(市販品、98%、Sigma-Aldrich)を用いてスパイク(spike)した。このジフェニルスルホンを使用して、実施例5と同一の条件下で、重合反応を実施した。それらの結果が、表1の16番～19番である。

#### 【0186】

##### 比較例20：316ステンレス鋼の存在下における蒸留による回収

実施例11と同じ手順に従ったが、ただし、充填カラム(非構造化(non structured)316ステンレス鋼充填物)を取り付けた316ステンレス鋼オートクレーブ中で実施した。ジフェニルスルホンと4,4'-ジフルオロベンゾフェノンとの最終的な混合物(0.51重量%)を回収すると、収率79%であった(単離されたもの、229g)。そのようにして得られたDPSの分析結果は、表1の20番に見出すことができる。

10

20

30

40

50

きる。そのようにして得られたDPSは、着色が強く、鉄含量が高かった。

【0187】

そのようにして得られたDPSを、実施例11と類似の重合反応において使用したが、ただし、使用した回収ジフェニルスルホンの量が128.48gで、また使用したバージンの4,4'-ジフルオロベンゾフェノンの量が56.5784gであった。結果は、表1の20番に見ることができる。

【0188】

そのポリマーの色は、回収されたDPS中の不純物による悪影響を受けていた。

【0189】

【表5】

ポリマー分析										成形プレックの色	固有粘度 (dL/L)	固有粘度 (ppm)	APHA 中20重 量% (アセトニ ル溶液)	残存酸度 (μeq/g)	[ジフェニル スルフィド] [モノメチル DPS] (面積%)	[モノクロロ DPS] (面積%)	[Na] (ppm)	[K] (ppm)	[Fe] (ppm)	水 (重量%)	[DFBP] (重量%)	ジフェニルスルボン分 析
水 (重量%)	[DFBP] (重量%)	オリゴ (アリール エーテル ケトン) (面積%)	[モノメチル DPS] (面積%)	[モノクロロ DPS] (面積%)	[Na] (ppm)	[K] (ppm)	[Fe] (ppm)	[ジフェニル スルフィド] (重量%)														
1	0.06	0	0	0.02	<0.01	50	1	1	0.08	<0.01	10	115	1.49	70.46	0.93	7.44	69.75					
2	0.08	0	0	0.02	0.02	15	5	3	0.50	<0.01	10	35	1.32	79.28	0.60	8.58	72.56					
3	0.08	0	0	0.02	0.02	15	5	3	1.03	<0.01	10	35	1.35	74.62	1.33	7.11	72.13					
4	0.09	0	0	0.02	0.02	15	5	3	1.95	<0.01	10	35	1.40	71.47	1.82	8.31	71.27					
5	0.08	0	0	0.02	0.02	15	5	3	0.18	<0.01	10	35	1.43	77.03	1.12	7.42	70.62					
C6	0.07	0	0	0.06	<0.01	428	8	2	0.08	<0.01	10	840	1.50	62.75	0.98	4.25	69.53					
C7	0.07	0	0	0.03	<0.01	83	2	10	0.08	<0.01	10	140	1.32	69.01	1.43	8.32	72.56					
C8	0.06	0	0	0.02	0.02	15	5	3	2.43	<0.01	10	35	1.29	69.38	1.42	7.77	72.99					
C9	0.08	0	0	0.3	0.02	5	<2	<2	0.18	<0.01	10	35	0.49	65.38	0.90	4.94	86.59					
C10	0.09	0	0	0.02	0.08	5	<2	<2	0.18	<0.01	10	150	0.75	60.01	0.85	3.73	82.20					
C11	0.25	0	0	0.02	0.02	5	<2	<2	0.05	<0.01	17	35	1.42	79.47	1.19	8.38	70.84					
C12	0.02	0.57	0.03	0.02	<0.01	<2	<2	0.9	0.08	<0.01	10	17	1.27	78.75	1.17	7.65	73.42					
C13	0.09	3	1.49	<0.01	0.02	4	<2	0.6	0.00	0.09	15	15	1.24	77.41	1.64	9.46	73.85					
C14	0.08	3.1	1.39	<0.01	0.02	5	<2	1.2	0.00	0.11	10	20	1.18	76.92	1.09	6.06	74.91					
C15	0.08	2.72	1.09	0.02	0.03	11	2	3	0.20	<0.01	15	50	1.54	73.42	1.10	8.59	68.88					
C16	0.08	0	0	0.02	0.02	12	5	3	0.18	0.80	10	35	1.63	70.97	0.94	6.84	67.35					
C17	0.08	0	0	0.02	0.02	12	5	3	0.18	0.80	10	35	1.43	75.90	1.45	8.59	70.62					
C18	0.08	0	0	0.02	0.02	12	5	3	0.18	0.31	10	35	1.43	76.61	1.64	7.91	70.62					
C19	0.08	0	0	0.02	0.02	17	<2	9	0.15	<0.01	60	37	1.32	66.91	2.75	7.73	72.56					
C20	0.02	0.51	0.04	0.02	<0.01	17	<2	9	0.15	<0.01	60	37	1.32	66.91	2.75	7.73	72.56					

[モノノクロロDPS]および[モノノメチルDPS]は、GCによって検出された全異性体の濃度である。

---

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 61/140,205  
(32)優先日 平成20年12月23日(2008.12.23)  
(33)優先権主張国 米国(US)

前置審査

(72)発明者 ギャンディー, ウィリアム  
アメリカ合衆国 ジョージア 30322, アルファレッタ, スパイグラス ブラフ 370  
(72)発明者 ライアン, エドワード  
アメリカ合衆国 ジョージア 30075, ロズウェル, レザー ヒンジ トレイル 585  
(72)発明者 アンダーウッド, ジェフリー スコット  
アメリカ合衆国 ジョージア 30319, アトランタ, コルテス レーン 1420  
(72)発明者 イー, コン  
アメリカ合衆国 ジョージア 30068, マリエッタ, ウォーターフォード グリーン ポ  
アント 1116

審査官 井津 健太郎

(56)参考文献 特表2007-506833(JP, A)  
特開2008-248013(JP, A)  
特開2007-238890(JP, A)  
特開昭62-197420(JP, A)  
特表2012-506473(JP, A)  
特開平01-210424(JP, A)  
米国特許出願公開第2005/0010015(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 65/00 - 65/48