

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4065848号
(P4065848)

(45) 発行日 平成20年3月26日 (2008. 3. 26)

(24) 登録日 平成20年1月11日 (2008. 1. 11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 65/40 (2006. 01)

C O 8 G 65/40

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-551185 (P2003-551185)	(73) 特許権者	000005887
(86) (22) 出願日	平成14年12月10日 (2002. 12. 10)		三井化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2002/012914		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(87) 国際公開番号	W02003/050163	(74) 代理人	100123788
(87) 国際公開日	平成15年6月19日 (2003. 6. 19)		弁理士 宮崎 昭夫
審査請求日	平成16年5月25日 (2004. 5. 25)	(74) 代理人	100106138
(31) 優先権主張番号	特願2001-377543 (P2001-377543)		弁理士 石橋 政幸
(32) 優先日	平成13年12月11日 (2001. 12. 11)	(74) 代理人	100127454
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 緒方 雅昭
(31) 優先権主張番号	特願2002-145027 (P2002-145027)	(72) 発明者	鳥井田 昌弘
(32) 優先日	平成14年5月20日 (2002. 5. 20)		千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2002-293829 (P2002-293829)	(72) 発明者	黒木 貴志
(32) 優先日	平成14年10月7日 (2002. 10. 7)		千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルケトン粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一次粒子径が $50 \mu\text{m}$ 以下であり、アルカリ金属分の含有量が 20 ppm 以下であり、
 ポリエーテルケトン 0.5 g を p -クロロフェノール $90 \text{ 重量}\%$ / フェノール $10 \text{ 重量}\%$
 混合溶媒 100 ミリリットル に溶解し、 35 においてウペローデ粘度計で測定した場合
 の還元粘度 (η_{inh}) が、 $0.5 \sim 2.0 \text{ dl/g}$ であるポリエーテルケトン粒子を製造す
 る為の方法であって、

アルカリ金属化合物を触媒として用い、 $150 \sim 250$ にて、芳香族ジオールとジハ
 ロゲン化ベンゾフェノンの脱塩重縮合反応 (芳香族ジオール : ジハロゲン化ベンゾフェノ
 ンのモル比 = $0.8 \sim 1.2 : 1.2 \sim 0.8$) によりポリエーテルケトンを製造するに際し
 、ポリマーが析出した状態で重合反応を行なう工程を有し、

反応の初期段階ではモノマー及びノ又はオリゴマーは溶液中に溶解し、反応の進行と共に
 ポリマーが析出して反応溶液がスラリー状となっても、前記芳香族ジオールに対し $0.1 \sim 10$
 モル倍の量の水の存在下に重合反応を継続することを特徴とするポリエーテル
 ケトン粒子の製造方法。

【請求項 2】

重合反応は、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 N -メチル-2-ピロリ
 ドン、 $1,3$ -ジメチルイミダゾリジノン及び $1,3$ -ジメチルイミダゾール-2-オンか
 ら成る群より選ばれる一種以上の溶媒中で行う請求項 1 記載のポリエーテルケトン粒子の
 製造方法。

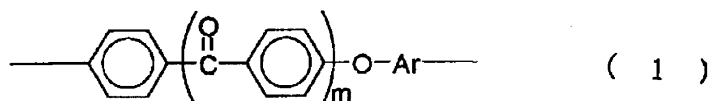
10

20

【請求項 3】

ポリエーテルケトンが下記構造式(1)、(3)又は(4)で表される繰り返し単位を有する請求項1又は2記載のポリエーテルケトン粒子の製造方法。

【化4】



(1)

(式中、mは1～4の整数を示し、Arは下記式(2)のいずれかを示す。)

10

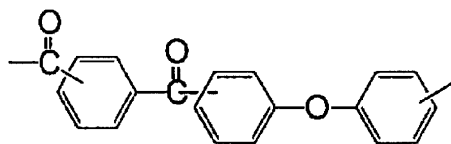
【化5】



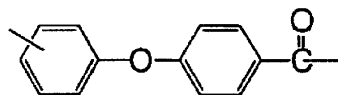
(2)

(式中、Aは、直接結合、-O-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-、-CH(CH₃)-、または-C(CH₃)₂-を示し、1は0から4の整数を示す。)

【化6】



(3)



(4)

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、粒径が小さく、高分子量であり、アルカリ金属分などの不純物が十分少なく、例えばコーティング材料、さらには、電気・電子部品用材料あるいは半導体や電気・電子部品の製造に用いられる治具の材料等として好適な微粉状ポリエーテルケトン粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

芳香族ポリエーテルケトンは、優れた耐熱性、耐薬品性、成形加工性、機械特性、電気的特性を有しており、電子部品、半導体プロセス用治具、自動車などの機械部品、OA機器など幅広く用いられている。

40

【0003】

芳香族ポリエーテルケトンの製法については、大別して2つの重合ルートがある。1つは芳香族求電子置換反応であり、もう1つは芳香族求核置換反応である。芳香族求電子置換反応としては、例えば、溶媒にニトロベンゼンを用いることによってポリエーテルケトンを得る方法(米国特許第3,065,205号明細書参照)、また、溶媒にジクロロメタンを用いることにより、わずかに分子量が上昇したとの報告(英国特許第971,227号参照)等がある。しかしながら、いずれもその分子量は極めて低いものであった。

【0004】

また、米国特許第3,442,857号明細書には、溶媒に液体フッ化水素を用いたHF/BF₃

50

系において、芳香族求電子置換反応により高分子量ポリエーテルケトンが得られたとの記載がある。しかしながら、これらの芳香族求電子置換反応によるポリエーテルケトンの製法は、高分子量体が得にくいこと、芳香環における反応位置が限定しにくいことから直鎖状ポリマーが得にくく、そのため熱物性に劣ること、また得られた場合においても、毒性の高い強酸性溶媒を用いる必要があることから、中和・脱酸処理などの工程が不可欠となり、工業的に好ましくない。

【 0 0 0 5 】

更に、溶媒にポリリン酸を用いた芳香族求電子置換反応による直接脱水重縮合によって、低分子量ポリエーテルケトンが得られることも知られている (J. Polym. Sci. A-1, 6, 3345 (1968) 参照)。しかしながら、この系では、ポリリン酸を用いることから、得られるポリエーテルケトンに不純物としてリン分が残留するため、好ましくない。

10

【 0 0 0 6 】

英国特許第1,387,303号には、 HF / BF_3 を直接脱水重縮合法に用いた場合にも、同様に高分子量体が得られたとの記載がある。しかしながら、毒性の高い強酸性溶媒を用いる必要があることから、やはり工業的に好ましくない。

【 0 0 0 7 】

一方、芳香族求核置換反応によるポリエーテルケトンの重合は、アルカリ金属化合物を触媒として、芳香族ジオールのアルカリ金属塩を生成した後、ハロゲン化ベンゾフェノン化合物との重縮合反応によって合成することができている (J. Polym. Sci. A-1, 5, 2375 (1967) 参照)。上述の芳香族求核置換反応は、重縮合の際に、ハロゲン化アルカリ金属塩が脱離することから脱塩重縮合法と呼ばれている。通常、この方法では、ポリマーが溶剤に溶解した状態で反応することにより重合が進行する。しかしながら、例えばポリエーテルエーテルケトンといった溶剤への溶解性が低いポリマーは、低分子量の段階で析出し、その後の重合反応が進行しないため、高分子量のポリマーを得ることができなかった。

20

【 0 0 0 8 】

なお、脱塩重縮合法においては、芳香族ジオールのアルカリ塩が生成する際に副生する水を反応系外に十分除去することが重要であるといわれている。例えば特公昭42-7799号公報では、重合反応において、反応前および反応の間溶剤を無水状態に保つことが必須である、と記載されており、水を系外に除去するため、水の共沸溶媒としてベンゼンやトルエンを用いて留去する方法や、留出した水をモレキュラーシーブにて吸着除去する方法が取られている。

30

【 0 0 0 9 】

溶剤への溶解性の低いポリエーテルエーテルケトンは、極めて高温で反応を行うことにより、ポリマーを常に溶解した状態に保つことで、高分子量物を得ている。しかしながら、この方法は、極めて高温で重合反応を行なう必要がある上に、精製には極めて煩雑なプロセスが必要となっている。Macromolecules, 23, 4029 (1990) には、ポリエーテルエーテルケトンの製造において、ジフェニルスルホンを溶媒として用いた場合、生成するポリマーが析出する280 以下の重合温度では分子量が上がらないと記載されている。また、同様に、ジフェニルスルホンを重合溶媒に用い、生成ポリマーを溶解状態に保つために段階的に温度を上昇させ、最終的には320 において反応を実施しているものもある (特公昭60-32642号公報参照)。以上のように、ポリエーテルエーテルケトンの従来の製造方法では、高分子量体を得るために極めて高温で重合反応を実施することが必要であった。

40

【 0 0 1 0 】

しかしながら、上述のように溶液重合を行なうため、極めて高温で反応することにより、ポリマーのゲル化や分解反応が起こり、分子量分布が広くなることが懸念されるだけでなく、経済面、環境面からも好ましくない。更に反応終了後、反応液を冷却すると生成ポリマーが触媒やアルカリ金属塩とともに凝固するため、ポリマーを精製するためには、細かく粉碎するプロセスが必要であった。

50

【 0 0 1 1 】

また、成形物やコーティングとして優れた機械強度を有するに十分な高分子量のポリマーを機械的に微粉碎する事は極めて困難であり、いかに洗浄を強化しても、アルカリ金属分が 2 0 p p m 以下のポリマーを得ることはできなかった。

【 0 0 1 2 】

以上のことから、従来と同等の分子量、機械物性等の諸物性を有し、かつ、ポリマー粒子径が従来品よりも十分小さく、アルカリ金属分などの不純物が従来品よりも十分少ないポリエーテルケトンおよびその製造方法が求められていた。

【 0 0 1 3 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、コーティング材料として優れる微粉末の、さらには、電気・電子部品用材料あるいは半導体や電気・電子部品の製造に用いられる治具の材料として優れる高純度のポリエーテルケトン粒子の製造方法を提供することである。より具体的には、本発明の目的は、従来法で得られるポリエーテルケトンよりも、粒径が小さく、高分子量であり、アルカリ金属分などの不純物が十分少ないポリエーテルケトン粒子の製造方法を提供することである。

【 0 0 1 4 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 5 】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、脱塩重縮合反応において、ポリマーが析出した状態で重合反応することにより、好ましくは反応初期に水を共存させた状態で、生成するポリマーが析出した状態でも重合反応することにより、得られるポリエーテルケトンの平均粒径や一次粒子径が十分に小さく、アルカリ金属分、揮発成分などの不純物を容易に除去できることを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 1 7 】

すなわち本発明は、一次粒子径が 5 0 μ m 以下であり、アルカリ金属分の含有量が 2 0 p p m 以下であり、ポリエーテルケトン 0 . 5 g を p - クロロフェノール 9 0 重量 % / フエノール 1 0 重量 % 混合溶媒 1 0 0 ミリリットルに溶解し、 3 5 においてウベローデ粘度計で測定した場合の還元粘度 (η i n h) が、 0 . 5 ~ 2 . 0 d l / g であるポリエーテルケトン粒子を製造する為の方法であって、

アルカリ金属化合物を触媒として用い、 1 5 0 ~ 2 5 0 にて、芳香族ジオールとジハロゲン化ベンゾフェノンの脱塩重縮合反応 (芳香族ジオール : ジハロゲン化ベンゾフェノンのモル比 = 0 . 8 ~ 1 . 2 : 1 . 2 ~ 0 . 8) によりポリエーテルケトンを製造するに際し、ポリマーが析出した状態で重合反応を行なう工程を有し、

反応の初期段階ではモノマー及びノ又はオリゴマーは溶液中に溶解し、反応の進行と共にポリマーが析出して反応溶液がスラリー状となっても、前記芳香族ジオールに対し 0 . 0 1 ~ 1 0 モル倍の量の水の存在下に重合反応を継続することを特徴とするポリエーテルケトン粒子の製造方法である。

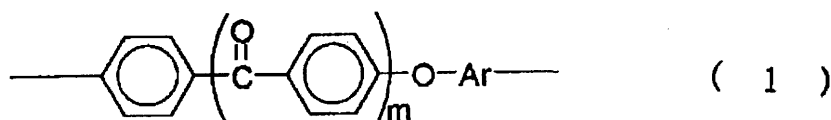
【 0 0 1 8 】

【 発明の実施の形態 】

本発明におけるポリエーテルケトンとは、特に制限はなく、繰り返し単位構造にカルボニル結合およびエーテル結合を含むポリマーであり、好ましくは、下記構造式 (1) で表される繰り返し単位構造からなるポリマーである。

【 0 0 1 9 】

【 化 7 】



(式中、m は 1 ~ 4 の整数を示し、A r は下記式 (2) のいずれかを示す。)

10

20

30

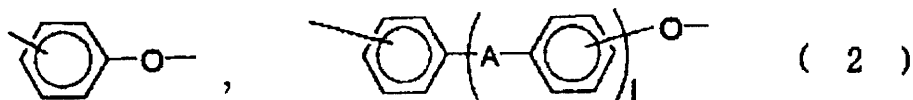
40

50

【 0 0 2 0 】

【 化 8 】

直接結合,



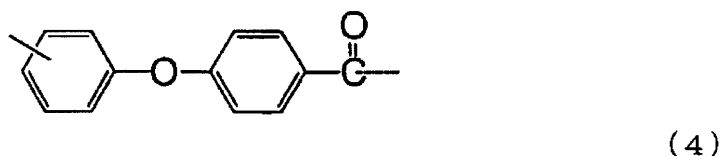
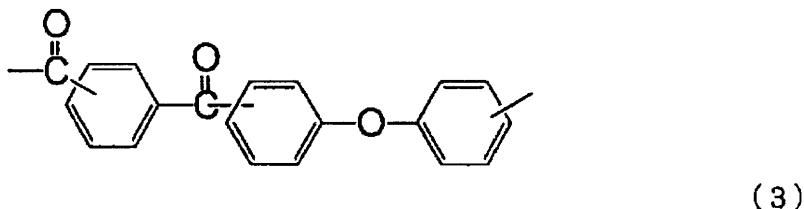
(式中、Aは、直接結合、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、または $-C(CH_3)_2-$ を示し、1は0から4の整数を示す。)

【 0 0 2 1 】

本発明におけるポリエーテルケトンで、上述の構造以外のものとしては、下記構造式 (3) および (4) で表される繰り返し単位構造からなるポリマーが挙げられる。

【 0 0 2 2 】

【 化 9 】



【 0 0 2 3 】

本発明のポリエーテルケトン粒子は、一次粒子径が $50\mu m$ 以下であり、好ましくは $30\mu m$ 以下、より好ましくは $20\mu m$ 以下である。本発明における一次粒子とは、ポリエーテルケトン粒を形成する球状粒子を指し、粒の顕微鏡観察などにより確認することができる。ここで、一次粒子が凝集し、粒を形成している場合もあるが、本発明における一次粒子とは、粒を形成する粒子1つ1つを示す。

【 0 0 2 4 】

一次粒子径が $50\mu m$ より大きい場合には、反応時に用いる触媒や複製するアルカリ金属塩の除去が困難となり、高純度のポリマーを得ることができない。ここで、粒が一次粒子の凝集により形成されている場合であっても、一次粒子同士は表面で弱く結着しているにすぎず、その界面には隙間があるため、一次粒子径が十分に小さければ、十分な精製効果が得られる。さらに、電気的あるいは機械的に分散させることも容易である。なお、一次粒子が機械的に粉碎された粒は、その破壊面が鋭利であることから、一次粒子とは明確に区別することができる。

【 0 0 2 5 】

本発明のポリエーテルケトン粒子は、さらに平均粒子径が $100\mu m$ 以下であることが好ましく、 $80\mu m$ 以下であることがより好ましく、 $50\mu m$ 以下であることが更に好ましい。

【 0 0 2 6 】

本発明における平均粒子径とは、レーザー回折散乱法により、粒子の屈折率を1.65として水中に分散させた粒子の粒子径分布を測定した場合における累積度数50%の粒子径を指す。また、一次粒子径とは、ポリエーテルケトン粒子を顕微鏡などを用いて拡大して観察した際に、球状粒子が凝集してより大きな粒子を形成している場合は、その球状粒子を指す。

【 0 0 2 7 】

本発明のポリエーテルケトン粒子の製造方法については上述したとおり、脱塩重縮合反

10

20

30

40

50

応によりポリエーテルケトンを製造するに際しポリマーが析出した状態で重合反応を行う。

【 0 0 2 8 】

本発明における脱塩重縮合反応とは、例えば、Polymer, 25, 1827 (1984) に記載されているように、アルカリ金属化合物を触媒として、芳香族フェノール類のアルカリ金属塩を生成した後、ハロゲン化芳香族化合物との反応の際に、ハロゲン化アルカリ金属塩が脱離することにより重合が進行する反応である。一般に、芳香族ポリエーテルケトン製造の場合には、芳香族フェノール類として芳香族ジオール、ハロゲン化芳香族化合物としてジハロゲン化ベンゾフェノンが用いられる。

【 0 0 2 9 】

本発明における、ポリマーが析出した状態で重合反応を行うとは、ポリマーが析出した後もその分子量が増加する反応を示す。代表的な反応状態としては、例えば、反応の初期段階にモノマー及び／又はオリゴマーが溶解し、反応溶液が一度均質な溶液となった後、反応の進行と共にポリマーが析出し、反応溶液がスラリー状となっても反応を継続することにより、析出時に比べ分子量が増加していく状態が挙げられる。ここで、析出後における分子量の増加の程度に特に指定はないが、反応終了時のポリマーの還元粘度 (η_{inh}) が、析出時の還元粘度 (η_{inh}) に比べ、 0.1 dl/g 以上増加することが好ましく、 0.2 dl/g 以上増加することがより好ましい。

【 0 0 3 0 】

なお、従来の脱塩重縮合反応においては、析出したポリマーは反応性が著しく低く、析出後の分子量の増大は無いとされてきた。しかしながら、脱水反応である芳香族フェノール類のアルカリ金属塩形成時に、好ましくは反応系中に水を存在させることにより、芳香族フェノール類及び／又はポリマーの末端フェノールのアルカリ金属塩形成が促進され、結果として、析出後にも重合反応が進行し、ポリマー分子量が増加する。また、反応系中に水を存在させることにより、架橋反応の進行によるゲル化物の生成を抑えることができ、重合度の再現性が向上し易い傾向にある。ここで、反応系中の水の存在量は、用いる芳香族フェノール類に対し $0.01 \sim 10$ モル倍であり、より好ましくは $0.5 \sim 2$ モル倍程度の量で十分である。

【 0 0 3 1 】

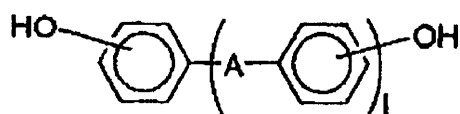
反応系への水の供給方法としては、反応初期の原料装入時あるいは反応中に水を添加して、原料や溶剤が吸湿により含有する水をそのまま用いる方法がある。また、それ以外にも、反応により生成する縮合水の全部あるいは一部を系中に戻す等の方法を取ることができる。なお、反応の終期には、添加または縮合により生成した水を系外に留去することが好ましい。

【 0 0 3 2 】

本発明において、脱塩重縮合反応によりポリエーテルケトンを製造する場合に用いることのできる芳香族フェノール類としては、下式で表される芳香族ジオール化合物などが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

【 化 1 0 】



(式中、Aは直接結合、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、または $-C(CH_3)_2-$ を示し、1は0から4の整数を示す。)

【 0 0 3 4 】

これらの芳香族ジオールは、単独で用いても良いし、2種以上を混合して使用しても良い。芳香族ジオールの好ましい具体例としては、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール

10

20

30

40

50

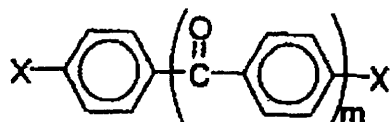
、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス-(2-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス-(2-ヒドロキシフェニル)エーテルなどが挙げられる。なかでも、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンが好ましい。

【0035】

本発明に用いることのできるジハロゲン化ベンゾフェノンとしては、例えば、下式で表される化合物を挙げることができる。

【0036】

【化11】



(式中、Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子を示し、mは1～4の整数を示す。)

【0037】

具体的には、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4-クロロ-4'-フルオロベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0038】

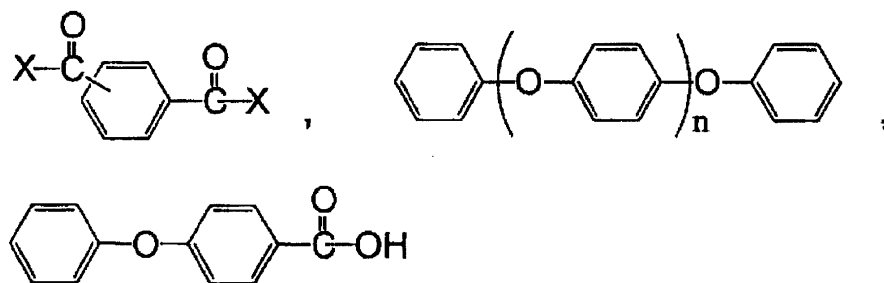
また、同一分子内に水酸基とハロゲン基の両方を有する化合物についても、同様の重縮合を行なうことができる。この反応に用いることのできる化合物としては、例えば、4-ヒドロキシ-4'-フルオロベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-クロロベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0039】

本発明に用いることのできるその他のモノマーとしては、例えば、下式で表される化合物を挙げることができる。

【0040】

【化12】



(式中、Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示し、nは0から4の整数を示す。)

【0041】

具体的には、イソフタル酸ジクロライド、テレフタル酸ジクロライド、ジフェニルエーテル、p-フェノキシ安息香酸などが挙げられる。

【0042】

本発明において、ジオールとジハロゲン化物とのモル比は重合度を決める重要な因子であり、ジオール：ジハロゲン化物 = 0.8～1.2：1.2～0.8の範囲であり、更に好ましくはジオール：ジハロゲン化物 = 0.9～1.1：1.1～0.9である。

10

20

30

40

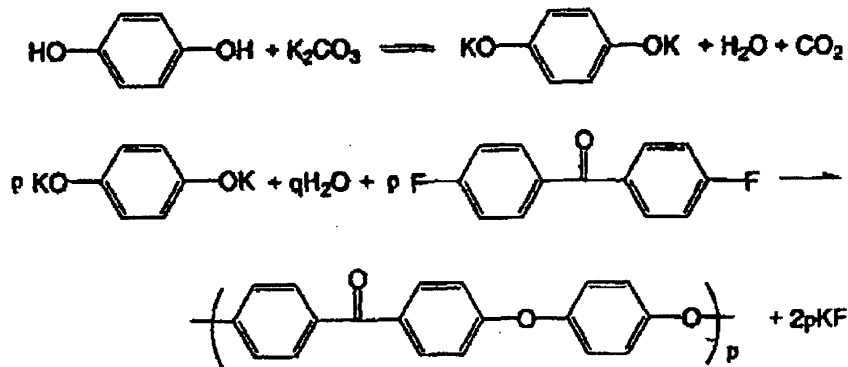
50

【 0 0 4 3 】

本発明におけるポリエーテルケトンの反応過程は、例えば、次に示す通りである。

【 0 0 4 4 】

【 化 1 3 】



10

【 0 0 4 5 】

本発明に用いることのできるアルカリ金属化合物としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウムなどの炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウムなどの炭酸水素塩；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどの水酸化物；などが挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。これらアルカリ金属化合物の使用量は、2価の化合物の場合は、好ましくはジオール化合物1モルに対して1～2モルであり、1価の化合物の場合は、好ましくはジオール化合物1モルに対して2～4モルである。これら好適範囲は、ジオール化合物のアルカリ金属塩を十分に生成させ、重合度を上げる点、および、過剰のアルカリ金属化合物が生成したポリマーを加水分解しないようにして、重合度を低下させない点に意義がある。

20

【 0 0 4 6 】

本発明において用いることのできる溶媒としては、例えば、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、1,3-ジメチルイミダゾール-2-オンなどが挙げられる。これらの使用量については特に制限はないが、全モノマー重量の1～50倍程度が好ましい。

30

【 0 0 4 7 】

本発明における反応温度は、150～250 である。この範囲は、反応速度の点、および、ポリマーが溶解したまま反応が進行しないようにして、ゲル化反応や分解反応を抑制する点、さらに、反応終了後の冷却時にポリマーが触媒やアルカリ金属塩と共に凝固するのを抑制し、微粉末で高純度のポリマーを得る点において意義がある。

【 0 0 4 8 】

反応雰囲気としては、ジオールのアルカリ金属塩の酸化を防止するため、酸素を避け、窒素、アルゴンといった不活性ガス雰囲気を用いることが好ましい。

40

【 0 0 4 9 】

本発明のポリエーテルケトン粒子の製造において、反応を停止させるためには、反応物を冷却すればよい。ここで、ポリマー末端にフェノキサイド基が存在する場合は、得られたポリマーの熱特性が悪化しないように、反応物を冷却する前に脂肪族ハロゲン化物、芳香族ハロゲン化物などを添加してフェノキサイド基を安定化することが好ましい。これらハロゲン化物の具体例としては、塩化メチル、塩化エチル、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4-フルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、p-クロロニトロベンゼン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4-クロロジフェニルスルホンなどが挙げられる。なお、反応を停止するためのハロゲン化合

50

物量は、用いた芳香族ジオールに対し 0.01 ~ 0.2 モル倍で十分である。

【0050】

本発明のポリエーテルケトン粒子の製造において、反応終了時に得られるポリエーテルケトンは、一次粒子径が 50 μm 以下であることから、共存する触媒、アルカリ金属塩、残存モノマー類を容易に除去することができる。本発明において、その精製方法に特に制限はなく、例えば、純水、塩酸水、アルコール、アセトン等を用いた精製処理により、容易に高純度のポリエーテルケトン粒子を得ることができる。

【0051】

本発明により得られるポリエーテルケトン粒子の不純物含有量（代表的にはアルカリ金属分）は、20 ppm 以下、より好ましくは 10 ppm 以下である。含まれるアルカリ金属が少なければ、使用の際の環境によっても含有する金属分が溶出せず、絶縁破壊電圧が低下せず、機械強度が低下しなくなるので好ましい。

10

【0052】

本発明のポリエーテルケトン粒子は、240 で 30 分保持した際に発生するアウトガス量がトルエン換算で、好ましくは 100 ppm 以下であり、より好ましくは 70 ppm 以下である。発生するアウトガス量が少なければ、例えば真空蒸着装置等の塗膜、シール等に用いた際に、真空度が経時的に低下することがなくなり、発生するガスが被蒸着物を汚染する等の問題が生じないので好ましい。

【0053】

本発明により得られるポリエーテルケトン粒子は、その重合度が、ポリエーテルケトン 0.5 g を p - クロロフェノール 90 重量% / フェノール 10 重量% 混合溶媒 100 ミリリットルに溶解し、35 において、ウベローデ粘度計で測定した場合の還元粘度 (η_{inh}) にして、0.5 ~ 2.0 dl / g であり、より好ましくは 0.7 ~ 1.5 dl / g である。また、ポリエーテルケトンの重合度は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定におけるポリスチレン換算分子量にして、数平均分子量 (M_n) が好ましくは 30,000 ~ 80,000、より好ましくは 30,000 ~ 50,000 であり、重量平均分子量 (M_w) が好ましくは 150,000 ~ 350,000 である。重合度が高ければ、塗膜あるいは成形物として十分な機械強度を有するので好ましい。

20

【0054】

本発明により得られるポリエーテルケトン粒子は、従来のポリエーテルケトンが供される用途において、従来のポリエーテルケトンと同様に用いることができる。さらに、本発明により得られるポリエーテルケトン粒子は、粒子径が小さく、不純物の含有量が少ないので、コーティング材料として好適であり、優れた塗膜を得ることができる。コーティングに際しては、粒径が小さいので、例えば、粉体塗装、静電塗装、溶媒に分散したスラリー塗装等に供することができる。なかでも、電気、電子、半導体部品製造工程における、配管、洗浄浴や、蒸着装置等のコーティング材として好適である。

30

【0055】

本発明により得られるポリエーテルケトン粒子は、含有するアルカリ金属分や揮発性不純物が非常に少ないので、従来のポリエーテルケトンでは用いることができなかった、電気・電子部品や半導体部品、これらを製造する際の装置、治具用の材料として好適である。具体的には、例えば、フィルム、ベルト、IC トレー、IC ソケット、ウェハーキャリア、表示基板キャリアー、コネクタ、ソケット、ポピン、ハードディスクキャリアー、水晶発信器製造用トレー、プラズマリング、シールリング、配管フランジ等に好適である。

40

【0056】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0057】

実施例中の各評価の測定方法を以下に示す。

50

【 0 0 5 8 】

還元粘度 (η_{inh}) : ポリエーテルケトン 0.5 g を、p - クロロフェノール 90 重量 % / フェノール 10 重量 % 混合溶媒 100 ミリリットルに溶解し、35 において、ウペロデ粘度計で測定した。

【 0 0 5 9 】

分子量 (数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w) : ポリエーテルケトン 0.5 g を、p - クロロフェノール / o - ジクロロベンゼン混合溶媒 100 ミリリットルに溶解し、GPC により、40 において、p - クロロフェノール / o - ジクロロベンゼン混合溶媒を溶離液として測定したポリスチレン換算分子量を求めた。

【 0 0 6 0 】

一次粒子径 : レーザー顕微鏡を用い、倍率 20 倍で観察した像より一次粒子の有無を確認し、一次粒子の直径を測定した。

【 0 0 6 1 】

平均粒子径 : レーザー回折散乱法により、粒子の屈折率を 1.65 として水中に分散させた粒子の粒子径分布を測定した後、累積度数 50 % の粒径を平均粒子径とした。

【 0 0 6 2 】

アルカリ金属分 : ポリエーテルケトン 2 g を石英製コニカルビーカーに採り、硫酸 10 ミリリットルを加えヒーターで過熱して有機物を分解し、さらに硝酸を少しずつ加えて炭化させて得られる透明の溶液を定容したものを ICP (イオンクロマト発光法) により測定し、アルカリ金属の標準液と比較して含有量を決定した。

【 0 0 6 3 】

アウトガス : ポリマーを 240 で 30 分加熱保持、発生したガスを -120 でコールドトラップ後、GC - MS (ガスクロマトグラフ質量分析計) によって、毎分 10 で 250 まで昇温したガスを測定、トルエン換算値として定量化した。

【 0 0 6 4 】

< 実施例 1 >

攪拌機、窒素導入管、冷却器、温度計を備えたフラスコに、4,4' - ジフルオロベンゾフェノン 43.64 g (0.2 mol)、ヒドロキノン 21.80 g (0.198 mol)、無水炭酸ナトリウム 22.26 g (0.21 mol)、N - メチル - 2 - ピロリドン 660 g を装入した。その後、この溶液を攪拌し、窒素ガスを通じながら 205 まで加熱した。加熱開始後、溶媒とともに水の蒸発が生じ、それらの一部は冷却器にて凝縮して反応系内に戻り、一部は窒素ガスの流通により、冷却管上部から系外へ留去された。加熱開始から 3 時間後に溶液中にポリマーが析出した。この際、反応マスの一部をサンプリングした。更にその状態で 5 時間反応を行なった後、反応容器を冷却し、重合を停止した。濾過により回収した固形物を希塩酸水、メタノールおよびアセトンで洗浄し、重合触媒と無機塩を除いた。その後、窒素流通下、200 で 2 時間乾燥して 56.29 g のポリマー粒子を得た (収率 98 %)。

【 0 0 6 5 】

得られたポリマー粒子の平均粒子径は 44 μm 、一次粒子径は 18 μm 、 η_{inh} は 0.86 dl / g、数平均分子量 M_n は 34,000、重量平均分子量 M_w は 208,000、含有アルカリ金属分は 8 ppm、アウトガス量は 65 ppm であった。レーザー顕微鏡にて観察したポリマー粒子像を図 1 に示した。なお、析出時にサンプリングした反応マスを同様に洗浄、乾燥して得られたポリマー粒子の η_{inh} は 0.27 dl / g であった。

【 0 0 6 6 】

< 実施例 2 >

加熱開始から重合停止するまでの時間を 9 時間とした他は実施例 1 と同様に重合を実施し、ポリマー粒子を得た。得られたポリマー粒子の平均粒子径は 47 μm 、一次粒子径は 20 μm 、 η_{inh} は 0.95 dl / g、数平均分子量 M_n は 36,000、重量平均分子量 M_w は 221,000、含有アルカリ金属分は 8 ppm、アウトガス量は 68 ppm であった。なお、析出時にサンプリングした反応マスを同様に洗浄、乾燥して得られたポリマ

ー粒子の η_{inh} は 0.28 dl/g であった。

【0067】

<実施例3>

N-メチル-2-ピロリドンの代わりに1,3-ジメチルイミダゾリジノンを用い、反応温度を 220°C 、加熱開始から重合停止するまでの時間を4時間とした他は実施例2と同様に重合を実施し、ポリマー粒子を得た。得られたポリマー粒子の平均粒子径は $4.4 \mu\text{m}$ 、一次粒子径は $1.8 \mu\text{m}$ 、 η_{inh} は 0.93 dl/g 、数平均分子量 M_n は $35,000$ 、重量平均分子量 M_w は $181,000$ 、含有アルカリ金属分は 7 ppm 、アウトガス量は 55 ppm であった。なお、析出時にサンプリングした反応マスを同様に洗浄、乾燥して得られたポリマー粒子の η_{inh} は 0.28 dl/g であった。

10

【0068】

<実施例4>

ヒドロキノンの代わりに4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンを用いた他は実施例2と同様に重合を実施し、ポリマー粒子を得た。得られたポリマー粒子の平均粒子径は $4.2 \mu\text{m}$ 、一次粒子径は $1.8 \mu\text{m}$ 、 η_{inh} は 0.90 dl/g 、数平均分子量 M_n は $32,000$ 、重量平均分子量 M_w は $180,000$ 、含有アルカリ金属分は 8 ppm 、アウトガス量は 50 ppm であった。なお、析出時にサンプリングした反応マスを同様に洗浄、乾燥して得られたポリマー粒子の η_{inh} は 0.28 dl/g であった。

【0069】

<実施例5>

ヒドロキノンの代わりに4,4'-ジヒドロキシビフェニルを用いた他は実施例2と同様に重合を実施し、ポリマー粒子を得た。得られたポリマー粒子の平均粒子径は $4.4 \mu\text{m}$ 、一次粒子径は $1.7 \mu\text{m}$ 、 η_{inh} は 0.89 dl/g 、数平均分子量 M_n は $32,000$ 、重量平均分子量 M_w は $180,000$ 、含有アルカリ金属分は 8 ppm 、アウトガス量は 53 ppm であった。なお、析出時にサンプリングした反応マスを同様に洗浄、乾燥して得られたポリマー粒子の η_{inh} は 0.27 dl/g であった。

20

【0070】

<実施例6>

攪拌機、窒素導入管、冷却器、温度計を備えたフラスコに、4-ヒドロキシ-4'-フルオロベンゾフェノン 43.24 g (0.2 mol)、無水炭酸ナトリウム 22.26 g (0.21 mol)、N-メチル-2-ピロリドン 405 g を装入した。その後、この溶液を攪拌し、窒素ガスを通じながら 205°C まで加熱した。加熱開始後、溶媒とともに水の蒸発が生じ、それらの一部は冷却器にて凝縮して反応系内に戻り、一部は窒素ガスの流通により、冷却管上部から系外へ留去された。加熱開始から約3時間後に溶液中にポリマーが析出した。この際、反応マスの一部をサンプリングした。更にその状態で5時間反応を行なった後、反応容器を冷却し、重合を停止した。濾過により回収した固形物を希塩酸水、メタノールおよびアセトンで洗浄し、重合触媒と無機塩を除いた。その後、窒素流通下、 200°C で2時間乾燥して 34.54 g のポリマー粒子を得た(収率 98%)。

30

【0071】

得られたポリマー粒子の平均粒子径は $4.0 \mu\text{m}$ 、一次粒子径は $1.5 \mu\text{m}$ 、 η_{inh} は 0.87 dl/g 、数平均分子量 M_n は $32,500$ 、重量平均分子量 M_w は $204,000$ 、含有アルカリ金属分は 7 ppm 、アウトガス量は 60 ppm であった。なお、析出時にサンプリングした反応マスを同様に洗浄、乾燥して得られたポリマー粒子の η_{inh} は 0.25 dl/g であった。

40

【0072】

<実施例7>

攪拌機、窒素導入管、冷却器、温度計を備えたフラスコに、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン 43.64 g (0.2 mol)、ヒドロキノン 21.80 g (0.198 mol)、無水炭酸ナトリウム 22.26 g (0.21 mol)、N-メチル-2-ピロリドン 660 g および水 3.6 g を装入した。その後、この溶液を攪拌し、窒素ガスを通じながら 20

50

5 まで加熱した。加熱開始後、溶媒とともに水の蒸発が生じ、それらの一部は冷却器にて凝縮して反応系内に戻り、一部は窒素ガスの流通により、冷却管上部から系外へ留去された。加熱開始から3時間後に溶液中にポリマーが析出した。この際、反応マスの一部をサンプリングした。更にその状態で5時間反応を行なった後、反応容器を冷却し、重合を停止した。濾過により回収した固形物を希塩酸水、メタノールおよびアセトンで洗浄し、重合触媒と無機塩を除いた。その後、窒素流通下、200 で2時間乾燥して56.38 gのポリマー粒子を得た(収率98%)。

【0073】

得られたポリマー粒子の平均粒子径は42 μm 、一次粒子径は16 μm 、 η_{inh} は0.88 dl/g、数平均分子量Mnは34,500、重量平均分子量Mwは209,000、含有アルカリ金属分は7 ppm、アウトガス量は62 ppmであった。なお、析出時にサンプリングした反応マスを同様に洗浄、乾燥して得られたポリマー粒子の η_{inh} は0.28 dl/gであった。

【0074】

<実施例8>

攪拌機、窒素導入管、留出物分液器および冷却器、温度計を備えた100 mlフラスコに、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン3.277 g(15.02 mmol)、ヒドロキノン1.652 g(15.00 mmol)、無水炭酸カリウム2.21 g(16 mmol)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン50 mlを装入した。その後、この溶液を攪拌し、窒素ガスを通じながら230 まで加熱した。加熱開始後、温度が上昇するとともに水と溶媒の留出が開始し、留出分は凝縮後モレキュラーシーブを通して水を除去し、反応系内に戻しながら反応を続けた。加熱開始から1時間後に溶液中にポリマーが析出した。この際、反応マスの一部をサンプリングした。更にその状態で6時間反応を行なった後、反応容器を冷却し、重合を停止した。濾過により回収した固形物を希塩酸水、メタノールおよびアセトンで洗浄し、重合触媒と無機塩を除いた。その後、窒素流通下、200 で2時間乾燥して4.29 gのポリマー粒子を得た(収率99%)。

【0075】

得られたポリマー粒子の平均粒子径は41 μm 、一次粒子径は17 μm 、 η_{inh} は0.91 dl/g、数平均分子量Mnは32,000、重量平均分子量Mwは180,000、含有アルカリ金属分は8 ppm、アウトガス量は67 ppmであった。なお、析出時にサンプリングした反応マスを同様に洗浄、乾燥して得られたポリマー粒子の η_{inh} は0.26 dl/gであった。

【0076】

<実施例9>

攪拌機、窒素導入管、冷却器、温度計を備えたフラスコに、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン10.9100 g(50 mmol)、ヒドロキノン5.5055 g(50 mmol)、無水炭酸カリウム7.2560 g(52.5 mmol)、1,3-ジメチルイミダゾリジノン130 gを装入した。その後、この溶液を攪拌し、窒素ガスを通じながら224 まで加熱した。加熱開始後、溶媒とともに水の蒸発が生じ、それらの一部は冷却器にて凝縮して反応系内に戻り、一部は窒素ガスの流通により、冷却管上部から系外へ留去された。加熱開始から1時間後に溶液中にポリマーが析出した。この際、反応マスの一部をサンプリングした。更にその状態で1時間反応を行なった後、反応容器を冷却し、重合を停止した。濾過により回収した固形物を希塩酸水、メタノールおよびアセトンで洗浄し、重合触媒と無機塩を除いた。その後、窒素流通下、200 で2時間乾燥して14.09 gのポリマー粒子を得た(収率99%)。

【0077】

得られたポリマーの平均粒子径は40 μm 、一次粒子径は17 μm 、 η_{inh} は0.87 dl/g、数平均分子量Mnは32,500、重量平均分子量Mwは204,000、含有アルカリ金属分は8 ppm、アウトガス量は62 ppmであった。なお、析出時にサンプリングした反応マスを同様に洗浄、乾燥して得られたポリマー粒子の η_{inh} は0.26 dl/g

gであった。

【0078】

<実施例10>

反応時間を4時間とした他は実施例9と同様に重合を実施し、ポリマー粒子を得た。得られたポリマー粒子の平均粒子径は43 μm 、一次粒子径は19 μm 、 η_{inh} は1.32 dl/g、数平均分子量 M_n は49,000、重量平均分子量 M_w は298,000、含有アルカリ金属分は7 ppm、アウトガス量は65 ppmであった。なお、析出時にサンプリングした反応マスを同様に洗浄、乾燥して得られたポリマー粒子の η_{inh} は0.32 dl/gであった。

【0079】

<実施例11>

1,3-ジメチルイミダゾリジノンの代わりにN-メチル-2-ピロリドンを用い、反応温度を204℃とした他は実施例9と同様に重合を実施し、ポリマーを得た。得られたポリマーの平均粒子径は41 μm 、一次粒子径は19 μm 、 η_{inh} は1.05 dl/g、数平均分子量 M_n は40,000、重量平均分子量 M_w は242,000、含有アルカリ金属分は7 ppm、アウトガス量は60 ppmであった。なお、析出時にサンプリングした反応マスを同様に洗浄、乾燥して得られたポリマーの η_{inh} は0.29 dl/gであった。

【0080】

<比較例>

攪拌機、窒素導入管、留出物分液器、トラップ付き冷却器、温度計を備えたフラスコに、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン10.91 g (50 mmol)、ヒドロキノン5.51 g (50 mmol)、無水炭酸カリウム7.26 g (52.5 mmol)、ジフェニルスルホン130 gを装入した。この溶液を攪拌し、窒素ガスを通じながら段階的に320℃まで加熱し、原料は完全に溶解していた。生成した水分はトラップ付き冷却器により凝縮することで反応系外へ除去した。3時間反応を行なった後、反応容器を冷却し重合を停止した。得られた固形物を粉碎後、水とアセトンで洗浄し、溶媒と無機塩を除去した。その後、窒素流通下、200℃で2時間乾燥して13.52 gのポリマーを得た(収率94%)。

【0081】

得られたポリマーの平均粒子径は80 μm 、顕微鏡観察の結果、粉碎して得られた粒は球状ではなく鋭利であり、球状の粒子が凝集した形態ではなかった。レーザー顕微鏡にて観察したポリマー粒子像を図2に示した。 η_{inh} は0.90 dl/g、数平均分子量 M_n は39,000、重量平均分子量 M_w は254,000、含有アルカリ金属分は130 ppm、アウトガス量は380 ppmであった。

【0082】

以上のとおり、本発明の実施例によって得られたポリエーテルケトン粒子は、平均粒子径が100 μm 以下であり、一次粒子径が50 μm 以下、含まれるアルカリ金属分が20 ppm以下、アウトガス量が100 ppm以下、還元粘度が0.5~2.0 dl/g、数平均分子量(M_n)が30,000~80,000、重量平均分子量(M_w)が150,000~350,000というものであった。これらは従来法で製造されたポリエーテルエーテルケトンでは使用することが出来なかった電気・電子部品、半導体用途やコーティング用途に好適に供することが出来る。

【0083】

【発明の効果】

本発明により得られるポリエーテルケトン粒子は、粒径が非常に小さいため、特にコーティング用途における塗工性に優れ、また不純物が非常に少なく高温時のアウトガス発生量も非常に少ないため、電気・電子部品や半導体用途に求められるクリーン特性に優れるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られたポリマー粒子像をレーザー顕微鏡にて観察したものである

10

20

30

40

50

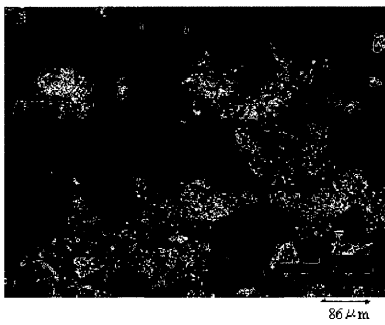
。

【図 2】 比較例で得られたポリマー粒子像をレーザー顕微鏡にて観察したものである。

【図 1】
F I G . 1



【図 2】
F I G . 2



フロントページの続き

前置審査

- (72)発明者 阿部 貴春
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 長谷川 在
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 高松 邦幸
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 谷口 義輝
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 原 烈
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 藤吉 節子
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 昇 忠仁
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 玉井 正司
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

審査官 松岡 弘子

- (56)参考文献 特開平 0 6 - 0 3 2 8 9 2 (J P , A)
特開平 0 6 - 0 3 2 8 9 3 (J P , A)
特開昭 6 1 - 2 1 3 2 1 9 (J P , A)
特開昭 6 0 - 1 4 4 3 2 9 (J P , A)
特開昭 6 1 - 2 4 7 7 3 1 (J P , A)
特開平 0 2 - 2 3 8 0 2 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G 65/40