

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5606443号
(P5606443)

(45) 発行日 平成26年10月15日 (2014. 10. 15)

(24) 登録日 平成26年9月5日 (2014. 9. 5)

(51) Int. Cl.

C O 8 G 65/40 (2006.01)

F I

C O 8 G 65/40

請求項の数 14 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2011-532650 (P2011-532650)	(73) 特許権者	502228959
(86) (22) 出願日	平成21年10月23日 (2009. 10. 23)		ソルベイ・アドバンスト・ポリマーズ・エ
(65) 公表番号	特表2012-506474 (P2012-506474A)		ルエルシー
(43) 公表日	平成24年3月15日 (2012. 3. 15)		アメリカ合衆国ジョージア州30005,
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/064011		アルファレッタ, マクギニス・フェリー・
(87) 国際公開番号	W02010/046484		ロード 4500
(87) 国際公開日	平成22年4月29日 (2010. 4. 29)	(74) 代理人	100109726
審査請求日	平成24年3月28日 (2012. 3. 28)		弁理士 園田 吉隆
(31) 優先権主張番号	61/108,096	(74) 代理人	100101199
(32) 優先日	平成20年10月24日 (2008. 10. 24)		弁理士 小林 義敦
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ルイス, シャンタル
(31) 優先権主張番号	61/108,097		アメリカ合衆国 ジョージア 30005
(32) 優先日	平成20年10月24日 (2008. 10. 24)		, アルファレッタ, ヘイスティングズ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		テラス 4995

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭酸ナトリウムが存在下でポリ（アリアルエーテルケトン）を製造するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒子状炭酸ナトリウムが存在下に、芳香族求核的置換反応によって、ポリ（アリアルエーテルケトン）を製造するための方法であって、前記粒子状炭酸ナトリウムが、次の粒径分布： D_{90} 45 μm および D_{90} 250 μm および $D_{99.5}$ 710 μm 、を有し、前記粒径分布が ASTM E 359 - 00（再承認、2005年）¹ に完全に従って、機械的な篩別方法によって測定され、ここで前記測定がメッシュの目の開き（ μm のサイズ）の大きい順：1000 μm 、500 μm 、250 μm 、180 μm 、125 μm 、90 μm 、63 μm および 45 μm で一連の重ね合わせた篩の上で各種の画分を機械的に分離することに基づく方法。

【請求項 2】

前記粒子状炭酸ナトリウムが、次の粒径分布： D_{90} 63 μm 、を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記粒子状炭酸ナトリウムが、次の粒径分布： D_{90} 212 μm 、を有する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記粒子状炭酸ナトリウムが、次の粒径分布： $D_{99.5}$ 500 μm 、を有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記粒子状炭酸ナトリウムが、次の粒径分布： D_{90} 45 μm および D_{90} 180 μm および $D_{99.5}$ 425 μm 、を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記粒子状炭酸ナトリウムが、多くとも75 ppmの、CaOとして表されるカルシウム重量含量を有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記製造されたポリ(アリアルエーテルケトン)が、 $L^* > 87$ を有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

前記製造されたポリ(アリアルエーテルケトン)が、 $a^* < 2$ を有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項9】

前記ポリ(アリアルエーテルケトン)が、溶媒中、かつp-キシレンの非存在下に製造される、請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

前記ポリ(アリアルエーテルケトン)が、水と共に共沸混合物を形成する一切の共溶媒の非存在下に製造される、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記ポリ(アリアルエーテルケトン)がポリ(エーテルエーテルケトン)である、請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項12】

前記ポリ(アリアルエーテルケトン)が K_2CO_3 の存在下に製造され、 K_2CO_3 が0.01 mol - K / mol - Na以下の比率で存在している、請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

請求項1～12のいずれか1項に記載の方法により製造されたポリ(アリアルエーテルケトン)、および少なくとも1種のその他の成分を含む、組成物。

【請求項14】

請求項1～12のいずれか1項に記載の方法によって製造されたポリ(アリアルエーテルケトン)または請求項13に記載の組成物を含む成形物品。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ(アリアルエーテルケトン)、特にPEEKの製造における、特定の粒径分布を有する炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)の使用に関する。前記炭酸ナトリウムを使用して製造したポリ(アリアルエーテルケトン)、さらには当該の組成物および前記ポリ(アリアルエーテルケトン)を含む成形物品もまた、本発明の一部を構成している。

【0002】

本発明はさらに、ポリ(アリアルエーテルケトン)の製造に特に好適な、特定の粒径分布を有する炭酸ナトリウムを得るための方法にも関する。

40

【背景技術】

【0003】

ポリ(アリアルエーテルケトン)(すなわち、PEEK)は、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PEEKである。PEEKおよびPEEKは、構造にエーテル基とケトン基とを併せ持つ、高強度で、放射線抵抗性のエンジニアリングプラスチックである。いずれのものも、熱的に安定であり、かつ化学薬品に対して高い抵抗性を有している。一般的には、PEEKは、芳香族求核的置換反応によって製造する。たとえば、p-ヒドロキノン、塩基たとえばNaOH、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、または Na_2CO_3 と K_2CO_3 とを組み合わせたものを

50

用いて脱プロトン化される求核性成分として使用することができる。得られたフェノラートを次いで、たとえば芳香族ジハロ化合物、特にジハロベンゾフェノンたとえば4,4'-ジフルオロベンゾフェノンと反応させて、ジハロベンゾフェノンのハロゲン原子を脱離基として機能させた求核的置換反応を介して、PAEKたとえば、PEEKを形成させることができる。p-ヒドロキノン以外で、PAEKの合成においてモノマーとして一般的に使用されるジヌクレオフィルとしては、ビスフェノールたとえば、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、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、1,3-ビス(p-ヒドロキシベンゾイル)ベンゼンなどが挙げられる。分岐状または架橋状のPAEKを合成しようとするときには、一般的には、芳香族ジヌクレオフィルおよび芳香族ジハロ化合物に加えて、芳香族トリヌクレオフィル、芳香族ポリ(>3)-ヌクレオフィル、芳香族トリハロ化合物、芳香族ポリ(>3)ハロ化合物、およびそれらの混合物もまた使用することができる。

10

【0004】

そのようなPAEK反応は、溶媒中で実施されることが多いが、溶媒は、ジフェニルスルホンであっても、あるいはジフェニルスルホンを含むものであってもよい。さらに、反応は(常にという訳ではないが)多くの場合、反応混合物から水を容易に除去できるように、水と共沸混合物を形成するような共溶媒たとえばp-キシレンを使用して実施される。

【0005】

本願発明者の知る限りにおいては、炭酸ナトリウムを用いて製造したPAEKの特性に及ぼす炭酸ナトリウムの粒径の効果については、これまで徹底的または系統的に検討されたことはなかった。

20

【0006】

たとえば、米国特許第4,320,224号明細書(Roseら)には、少なくとも1種のアルカリ金属の炭酸塩または重炭酸塩の存在下に、4,4'-ジフルオロベンゾフェノンをp-ヒドロキノンと反応させて、PEEKを製造することが記載されている。特に、Rose特許の実施例3(比較を目的とした記述である)には、単一のアルカリ金属の炭酸塩または重炭酸塩としてある種の無水の炭酸ナトリウムを使用してPEEKを製造する重合プロセスの記載があるが、それによって得られたPEEKは、IVが低く(=0.48)、かなり暗い色(吸光度=0.20)という難点を有していた。正確には、Roseは(特にカラム7、46~50行において)、炭酸ナトリウムまたは重炭酸ナトリウムだけを使用すると低分子量で、暗色の、もろいPEEKが生成することを教示しており、唯一の救済策として、代わりに、より高級のアルカリの金属炭酸塩または重炭酸塩(たとえば、 K_2CO_3)を単独で使用するか、または Na_2CO_3 との混合物を使用することを提案している。残念ながら、Roseの提案した救済策は、一般的に望まれている程には適切ではなく、実際のところ、 K_2CO_3 またはその他の高級アルカリ金属を使用しても、ポリマーの物性にはまだいくつかの欠点(ゲルの生成およびポリマーの着色)が存在しているが、これについては、以下の文献に記載がある:ICIの特許出願の欧州特許第001879号明細書、およびZhuo, N., Yubin, Z., Zhongwen, W., Xinyi, T., Polymer Materials Science and Engineering, 1989, N 3, p. 64~68。Roseはこれらのことを完全に見逃している。その上に、Roseは、500 μm の篩を通して篩別したこと以外は、実施例3の炭酸ナトリウムの粒径分布については何の情報も与えていない。実際のところ、得られたPEEKのIVが低く、着色していることから、本願出願人の本明細書の寄与に基づく、Roseが使用した炭酸ナトリウムは、250 μm よりもかなり高い D_{90} を有していたのであろうと、帰納的には結論づけることができる。より詳しくは、最も広く入手可能な炭酸ナトリウムは圧倒的に重質炭酸ナトリウム(D_{50} は、典型的には約400 μm である)であることを考え合わせると、Roseの使用した炭酸ナトリウムが、500 μm の篩を通して篩別した重質炭酸ナトリウムであって、実施された篩別操作では、重質炭酸ナトリウムの中に含まれている400 μm から500 μm 未満ま

30

40

50

での直径を有する粒子のほとんどを明らかに排除していないという可能性が極めて高い。最後に、アルカリ金属の炭酸塩または重炭酸塩の粒径分布が、P E E Kの重合プロセスおよびポリマーの物性に重大な影響を及ぼす可能性については、何の示唆も与えていないことにも注目されたい。

【 0 0 0 7 】

P A E Kの製造においてたとえば、炭酸ナトリウムと炭酸カルシウムとの組合せを使用している米国特許第4,636,557号明細書も同様であって、「本発明において使用する炭酸塩の粒径は、それ自体では重要であるとは言えないが、たいていは0.3mm未満の粒径を有する微細に摩砕した状態で使用するのが好ましい。粒径が、1~250μmの間であるのが好ましい」との記述がある。米国特許第4,636,557号明細書のいくつかの実施例において使用された炭酸塩の粒径は、正確にはわからないが、実施例1(炭酸カリウムを使用)では、粒子を「摩砕して0.3mm未満の粒径とした」と言っている。

10

【 0 0 0 8 】

米国特許第5,081,214号明細書には、炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムとの混合物を採用して芳香族ポリエーテルを製造するためのプロセスについての記載がある。文献では、その発明によって達成される利点は、使用された炭酸塩化合物の粒径には依存しないとの記述があり、さらには、200μm~800μmの粒径を有する「粗い粒子」のソーダと重炭酸ナトリウムとの混合物を使用すると、反応容器への充填の際に望ましくないダストの発生を防ぐのに役立つ可能性があるとの記述もある。米国特許第5,081,214号明細書の実施例では、そのような「粗い粒子」の炭酸ナトリウムを使用している一方で、比較例では粒径80μmの炭酸ナトリウムを使用している。

20

【 0 0 0 9 】

最後に、米国特許第4,868,273号明細書および米国特許第5,194,561号明細書はいずれも、炭酸ナトリウムの存在下に、-SO₂-結合基を含む可能性があるか、または含んでいなければならないポリエーテルの製造に関するものである。米国特許第4,868,273号明細書においては、低いインヘレント粘度(IV)を有する反応生成物を回避する目的で、炭酸ナトリウムを微細に粉砕した形で使用するのが望ましい。たとえば、すべてが0.261mm未満の炭酸ナトリウム粒子を使用すると、0.7を超えるIVを有するポリマーが生成したが、それに対して、少なくとも50重量%の粒子が0.376mmを超えると、得られる反応生成物のIVは、0.7未満となった。

30

【 0 0 1 0 】

米国特許第5,194,561号明細書には、芳香族ポリエーテルを製造するためのプロセスが記載されているが、そこでは、炭酸ナトリウムも含めて、金属の炭酸塩が、微細に摩砕された塩の形態で使用されている。米国特許第5,194,561号明細書には、約50μmのD₉₀値を有する炭酸ナトリウムを使用すれば、ポリエーテルスルホンの合成を、満足がいくように進行させることができるとの教示があるが、その一方では、米国特許第5,194,561号明細書によると、ポリエーテルケトンの合成では、さらに微細に摩砕した物質が必要であって、たとえば、D₉₀値が30μm未満、特に好ましくは20μm未満であると好ましい。粒径という項目で表された要件は、重縮合反応に含まれるモノマーの反応性の差から生じたものであろう。

40

【 0 0 1 1 】

P A E Kは、例外的と言ってよい程その工業的性質のバランスがとれていることで知られているが、そのような性質としては、高い融点、良好な熱安定性、高い剛性と強度、良好な靱性、実に優れた耐薬品性などが挙げられる。したがって、P A E Kは広く各種の用途に使用される可能性を有しており、それらが好ましい物性を有しているために、エンジニアリングポリマーの中でも最高の部類に入る。しかしながら、現在市場に供給されているP A E Kには、いくつかの欠点がある。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

50

【 0 0 1 2 】

現在市場に供給されている P A E K は、生産された時点で、固有の黄色～暗灰色を有しており、そのために、より薄い色が必要とされるようなある種の特定の用途におけるその使用が限られる。改良された、より薄い色を有する P A E K は、色が問題となるような多くの用途において、より広く受け入れられるであろう。したがって、色がより薄い P A E K は、当業界では明らかに必要とされており、現在市場に供給されている P A E K に対して、顕著な改良を示すことであろう。

【 0 0 1 3 】

さらに、P A E K は、医療用途においても、極めて有望な候補物質である。それらの目的のためには、P A E K の中に毒性のある物質、たとえば p - キシレンの残渣が存在していることは、他の方法では、先に説明したように、反応混合物から水を除去するためには役立つが、望ましくは回避するべき、あるいは少なくとも最小限に抑制するべきである。

【 0 0 1 4 】

さらに、改良された加工性を特徴とする P A E K も必要とされている。

【 0 0 1 5 】

これらおよびその他の必要性が、本発明の特定の実施形態によって、満たされる。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 6 】

炭酸ナトリウムの粒径がそれを用いて製造した P A E K の特性に与える効果を、本願発明者が徹底的かつ系統的に検討したところ、優れた色も含めて良好な性質を有する P A E K を与える粒径範囲を特定し、しかも、所望により、ポリマーを合成する際に、たとえば p - キシレンのような水と共沸混合物を形成する共溶媒を用いなくてもよいということを見出した。したがって、本発明は、ある粒径範囲を有する炭酸ナトリウム、および P A E K 特に P E E K の生産におけるその使用に関する。本発明による炭酸ナトリウムを使用して作製した P A E K、さらには当該の組成物および前記 P A E K を含む成形物品もまた、本発明の一部を構成している。各種の利点の内でも、これらの要件を満たす炭酸ナトリウム粉体を使用することによって、他の縮合助剤を少量しか存在させないか、あるいはまったく無しで、高分子量の P A E K を容易に合成することが可能となるが、それに対して、この要件を満たさない炭酸ナトリウムを使用すると、高分子量 P A E K を合成するには、そのようなさらなる他の縮合助剤たとえば炭酸カリウムを存在させることが必要となる可能性がある。先に説明したように、 K_2CO_3 を使用すると、いくつかのポリマーの物性（ゲルおよび着色ポリマー）にマイナスの影響があることは公知である。

【 0 0 1 7 】

本願発明者はさらに、特定の粒径分布を有する炭酸ナトリウムを得るための、独自の、特に有用な方法も明らかにしたが、その方法は、優れた色も含めて良好な性質を有する P A E K を与えるのに適しており、また、所望により、ポリマーを合成する際に、たとえば p - キシレンのような水と共沸混合物を形成する共溶媒を用いなくてもよい。機能的に優れた炭酸ナトリウムを得るこの方法は、本発明のまた別の重要な態様を表している。後ほど説明するが、そのようにして得られる炭酸ナトリウムは、軽質炭酸ナトリウムである。したがって、これに関連して、本願発明者はさらに、優れた色も含めて良好な性質を有する P A E K を与えるのに適しており、また、所望により、ポリマーを合成する際にたとえば p - キシレンのような水と共沸混合物を形成する共溶媒を用いなくてもよい軽質炭酸ナトリウムを、商業的に製造するための新規な方法も提案するが、前記方法は、対象となる軽質炭酸ナトリウムの特定の粒径分布を強調するものである。

【 0 0 1 8 】

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習得することができるであろう。本発明の利点は、特に添付の特許請求項の記載に従って、実現し、そして得てもよい。認識されることであろうが、本発明ではその他の異なった実施形態も可能であり、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】

【0019】

本発明による方法においては、粒子状炭酸ナトリウムの存在下に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）を製造するが、ここで前記粒子状炭酸ナトリウムが、次の粒径分布を有している： D_{90} 45 μm および D_{90} 250 μm および $D_{99.5}$ 710 μm 。

【0020】

求核的置換反応は、周知の基本的なタイプの置換反応を形成するが、この反応においては、求核剤（すなわち、核に引きつけられて、電子を供与するかまたは共有する傾向を有する、化合物または基）を、求電子剤の原子（たとえば、炭素原子）のプラスの電荷または部分的にプラスの電荷を用いて選択的に結合させることにより、求電子剤（すなわち、核に引きつけられて、電子を受け取る傾向を有する化合物または基）と化学的に反応させ、そして、プラスの電荷または部分的にプラスの電荷を担持する原子に結合している基または原子を置換する（前記の置換される基または原子を一般的には、脱離基と読んでいる）。ジヌクレオフィルは、2個の求核性基を含む化合物であり、それに対してジエレクトロフィルは、2個の求電子性基を含む化合物である。

【0021】

この本発明の方法には、一般的に、芳香族ジヌクレオフィルと芳香族ジエレクトロフィルとの間の縮合反応、または、1個の求電子性基と1個の求核性基とを含む芳香族化合物の自動縮合反応を含むが、芳香族ジヌクレオフィル、芳香族ジエレクトロフィルおよび1個の求電子性基と1個の求核性基とを含む芳香族化合物を全部合わせて反応させることも可能である。典型的には、この本発明の方法においては、芳香族ジオール、たとえばヒドロキノンおよび/またはビスフェノールを、芳香族ジハロ化合物と縮合反応させるか、または芳香族モノヒドロキシ-モノハロ化合物を自動縮合反応させるが、芳香族ジオール、芳香族ジハロ化合物、および芳香族モノヒドロキシ-モノハロ化合物を全部合わせて反応させてPAEKを形成させることも可能である。

【0022】

本発明において使用するための芳香族ジヌクレオフィルは通常、芳香族ジオールから選択するが、それぞれのヒドロキシ基（-OH）は、ベンゼン環の炭素原子に直接結合されている。2個のヒドロキシ基が、同一のベンゼン環の異なった炭素原子に、または異なったベンゼン環の炭素原子に、直接結合されていてもよい。特定の実施形態においては、それらのヒドロキシ基が互いに対してパラ位にある。

【0023】

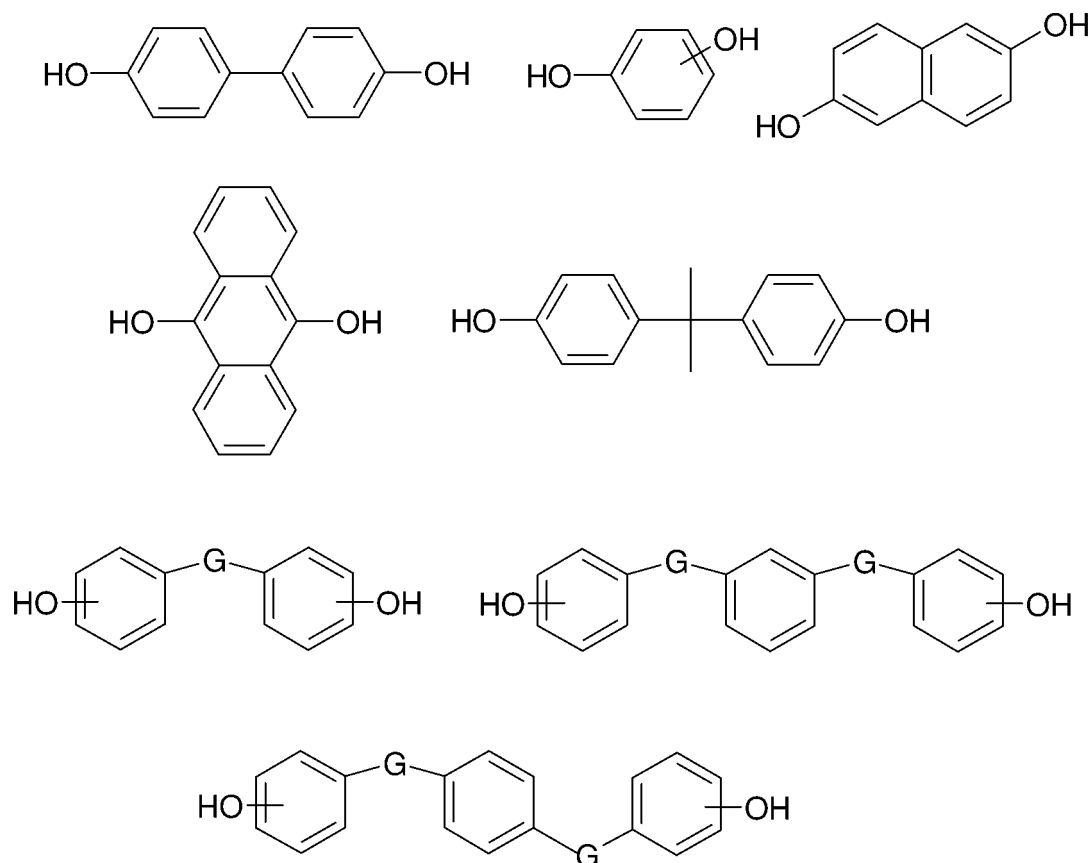
本発明によるPAEKの合成において有用ないくつかの芳香族ジヌクレオフィルは、以下のものからなる群より選択される芳香族ジオール、

10

20

30

【化 1】



10

20

およびそれらの各種の組合せであるが、ここで、Gは独立して、カルボニル基（C=O）、酸素原子（-O-）または硫黄原子（-S-）から、特に後ろの二つの式から選択されるが、Gがすべて酸素原子であってもよい。

【0024】

30

本発明において使用するために好適な芳香族ジヌクレオフィルは、以下のものから選択される：p-ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ビフェノール、1,4-ビス-(p-ヒドロキシベンゾイル)ベンゼンおよび1,3-ビス-(p-ヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、およびそれらの各種組合せ。より好ましくは、芳香族ジヌクレオフィルは、p-ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンおよびそれらの各種組合せから選択される。さらにより好ましくは、芳香族ジヌクレオフィルがp-ヒドロキノンである。

【0025】

本発明において使用するための芳香族求電子剤は通常、芳香族ジハロ化合物から選択されるが、ここでそれぞれのハロゲノ基は、ベンゼン環の炭素原子に直接結合されるが、両方のハロゲノ基が、同一のベンゼン環の異なった炭素原子に、または異なったベンゼン環の炭素原子に、直接結合されていてもよい。特定の実施形態においては、それらのハロゲノ基が互いに対してパラ位にある。

40

【0026】

本発明によるPAEKの合成に有用なある種の芳香族ジエレクトロフィルは、以下のものからなる群より選択される芳香族ジハロ化合物である：4,4'-ハロベンゾフェノン、1,4-ビス(p-ハロベンゾイル)ベンゼン、1,3-ビス(p-ハロベンゾイル)ベンゼン、1,4-ビス(p-ハロベンゾイル)ビフェニル、およびそれらの各種組合せ。本発明において使用するための芳香族求電子剤は、好ましくは以下のものより選択される：4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、1,4-ビス(p-フルオロベンゾイル)ベン

50

ゼン、1, 3 - ビス (p - フルオロベンゾイル) ベンゼン、1, 4 - ビス (p - フルオロベンゾイル) ビフェニル、およびそれらの各種組合せ。より好ましくは、芳香族ジエレクトロフィルが 4, 4' - ジフルオロベンゾフェノンである。正確には、驚くべきことには、4, 4' - ジフルオロベンゾフェノンが芳香族ジエレクトロフィルである場合には、前記 4, 4' - ジフルオロベンゾフェノンが、ある程度の不純物限度しか含まないときに、改良された結果が得られることを、本願出願人が見出した。

【 0 0 2 7 】

実施形態 (D)

したがって、本発明の特定の実施形態 (D) においては、ポリ (アリールエーテルケトン) を製造するための本発明の方法は、本明細書に記載の粒径分布要件を満たす粒子状炭酸ナトリウムの存在下に、芳香族求核的置換反応をさせることによる方法であるが、前記方法には、芳香族ジヌクレオフィルと 4, 4' - ジフルオロベンゾフェノンとの間の縮合反応が含まれるが、ここで 4, 4' - ジフルオロベンゾフェノンが、以下の不純物限度に適合している：

[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] 1250 ppm

ここで、4, 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。

【 0 0 2 8 】

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 μm、25 cm × 4.6 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 μL

【 0 0 2 9 】

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

【 0 0 3 0 】

4, 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。

【 0 0 3 1 】

上述の詳しい条件下においては、2, 4' - DFBP の保持時間は、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 7.1 分である。4, 4' - DFBP の保持時間は、典型的には約 7.7 分である。

【 0 0 3 2 】

結果は、2 種の不純物の百万分率 (ppm) として表される。

【 0 0 3 3 】

この実施形態 (D) においては、4, 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

10

20

30

40

50

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。

【0034】

本発明において使用するための、1個の求電子性基および1個の求核性基を含む芳香族化合物は、通常、芳香族モノヒドロキシ-モノハロ化合物から選択するが、ここで、ヒドロキシ基はベンゼン環の炭素原子に直接結合されており、ハロゲノ基もまたベンゼン環の炭素原子に直接結合されているが、両方の基が、同一のベンゼン環の異なった炭素原子に、または異なったベンゼン環の炭素原子に、直接結合されていてもよい。特定の実施形態においては、ヒドロキシ基が、ハロゲノ基に対してパラ位にある。

10

【0035】

本発明によるPAEKの合成において有用な特定の芳香族化合物は、以下のものからなる群より選択される芳香族モノヒドロキシ-モノハロ化合物である: 4-ハロ-4'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-(p-ハロベンゾイル)-4'-ヒドロキシビフェニル、4-(p-ハロベンゾイル)-4'-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-ハロ-4''-ヒドロキシテフタロフェノン、4-ハロ-4'-ヒドロキシイソフタロフェノン; およびそれらの各種組合せ。好適な芳香族モノヒドロキシ-モノハロ化合物は、以下のものからなる群より選択するのが好ましい: 4-フルオロ-4'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-(p-フルオロベンゾイル)-4'-ヒドロキシビフェニル、4-(p-フルオロベンゾイル)-4'-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-フルオロ-4''-ヒドロキシテフタロフェノン、4-ハロ-4'-ヒドロキシイソフタロフェノン; およびそれらの各種組合せ。より好ましくは、芳香族モノヒドロキシ-モノハロ化合物が4-フルオロ-4'-ヒドロキシベンゾフェノンである。

20

【0036】

本発明の方法においては、ポリ(アリールエーテルケトン)(PAEK)は一般的には、溶媒中で製造される。芳香族求核的置換反応によるそのようなPAEKの反応は、多くの場合ジフェニルスルホンであるか、または多くの場合ジフェニルスルホンを含む溶媒の中で実施されることが多い。しかしながら、ベンゾフェノン、ジベンゾチオフェン二酸化物なども含めて、その他多くの溶媒を使用することも可能である。溶媒が、ジフェニルスルホンであるか、またはジフェニルスルホンを含む場合、前記ジフェニルスルホンが、次の実施形態(E)に特定される、一つまたは複数の不純物限度に適合しているのが有利である。

30

【0037】

実施形態(E)

本発明の好ましい実施形態(E)においては、ポリ(アリールエーテルケトン)を製造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、本明細書に記載の粒径分布要件を満たす粒子状炭酸ナトリウムの存在下の芳香族求核的置換反応による方法であるが、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適合している。

【0038】

40

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℃)	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。

【 0 0 3 9 】

ジフェニルスルホン中の残留酸性度含有量は、以下のように決定することができる。ジフェニルスルホン試料約 3 g を最近 0 . 1 m g まで計量し、空のガラス滴定容器に添加する。高純度塩化メチレン 5 5 m l を添加し、続いて、1 リットル当たり 3 7 % 塩酸を 6 滴含有するスパイク溶液の 5 . 0 0 m l アリコートと同じ滴定容器に添加する。次いで、ピュレット先端部、p H 電極、および電磁スターラーを含む滴定装置セル組立品に容器を取り付ける。次いで、二酸化炭素不含窒素で容器を 5 ~ 7 分間パージする。窒素パージを続けながら、容器の内容物をメタノール：トルエン（1：12）中の 0 . 0 2 5 N 水酸化テトラブチルアンモニウムで滴定し、強酸終点に達するのに必要な滴定液の体積を測定する。試料を省くことを除いては、同じパラメーターを用いて、ブランク滴定を行う。以下の等式：

酸性度 = 試料 1 g 当たりの $((V_{S1} - V_{B1}) * N * 100000) / W$ (マイクロ当量)

を用いて、結果を計算する。

式中、 V_{S1} は、試料溶液が滴定される場合の、強酸 / 塩基当量点に達するのに必要な滴定液の量 (m l) であり、 V_{B1} は、ブランク溶液のみが滴定される場合の、強酸 / 塩基当量点に達するのに必要な滴定液の量 (m l) であり、 W は試料重量であり、 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。酸性度が負の場合には、試料は塩基性種を含有する。

【 0 0 4 0 】

ジフェニルスルホン中のナトリウム、カリウム、および鉄含有量は以下のように決定される。ナトリウム、カリウム、および鉄の濃度は、試料を灰化し、続いて誘導結合プラズマ原子分光分析により元素濃度を測定することによってジフェニルスルホン中で測定される。化学てんびんを使用して、白金るつぼにジフェニルスルホン試料約 3 g を計り入れる。微量金属グレードの濃硫酸 2 滴を各試料に添加し、2 5 0 に設定されたマッフル炉にるつぼを入れる。ジフェニルスルホンが蒸発した後、炉の温度を 1 時間 5 2 5 に上昇させ、有機残留物を除去する。るつぼに濃塩酸 1 m l を添加し、5 0 で温めて灰を溶解することによって、金属残留物を溶解する。脱イオン水 5 m l を添加し、さらに温めた後に、るつぼの内容物を定量的に、2 5 m l メスフラスコに移し、脱イオン水でマークまで希釈し、よく混合する。次いで、ナトリウム、カリウム、および鉄の認証標準液から調製された標準物質に対して、ICP - AES によって希釈溶液を分析する。対象の元素の以下の波長で発光がモニターされる：ナトリウム：5 8 9 . 5 9 2 n m、カリウム：7 6 6 . 4 9 0 n m および鉄：2 3 8 . 2 0 4 n m。分析に用いられるプラズマ条件は：プラズマ入力電力：1 3 0 0 ワット、プラズマアルゴン流：1 5 リットル / 分、補助アルゴン流：0 . 5 リットル / 分、ネブライザー流れ：1 . 2 リットル / 分、および試料流量：1 . 5

ミリリットル／分である。試料における元素濃度は、元素発光ライン強度から I C P オペレーティングソフトによって計算される。

【 0 0 4 1 】

ジフェニルスルホンにおける塩素総含有量は、以下のように決定される。鉗子を用いて、清潔な乾燥した燃焼ボートを微量天秤に置き、バランスをゼロにする。ジフェニルスルホン試料 1 m g をボートに計り入れ、重量を 0 . 0 0 1 m g まで記録する。燃焼ボートおよび試料を T h e r m o E l e c t r o n C o r p o r a t i o n E C S 1 2 0 0 H a l o g e n A n a l y z e r の導入口に入れ、導入口に蓋をする。コンピューター装置の試料重量範囲に試料重量を入れる。次いで、試料分析サイクルを開始する。アルゴンと酸素の混合物中で試料を燃焼させ、燃焼生成物は、燃焼ガス流によって滴定セル内へと運ばれる。燃焼から生成される塩化水素は、ガス流からセル溶液中に吸収され、銀イオンで電量的に滴定される。総塩素含有量は、滴定の最後に示される。

10

【 0 0 4 2 】

ジフェニルスルホン中のジフェニルスルフィド含有量は、以下に説明されるように液体クロマトグラフィーによって決定することができる。H P L C 分析は、S u p e l c o D i s c o v e r y H S F 5 2 5 c m x 4 . 6 m m カラムを使用して、W a t e r s A l l i a n c e 2 7 9 5 L C 装置で行われる。分析条件は以下のとおりである；

移動相：アセトニトリル／脱イオン水

勾配：アセトニトリル／水（6 0 / 4 0 ）を 5 分間保持し、さらに 1 0 分後に 1 0 0 % アセトニトリルに増加し、1 0 0 % アセトニトリルにて 5 分間保持する

20

流量：1 m l / 分

注入体積：1 0 μ l

検出：2 5 4 n m の紫外線

【 0 0 4 3 】

アセトニトリル 1 0 g にジフェニルスルホン（D P S ）0 . 2 g を溶解することによって、試料を調製する。ジフェニルスルフィドの濃度は、外部キャリブレーション標準（市販されている）として低濃度ジフェニルスルフィドを使用して決定される。D P S の保持時間は通常、6 . 2 分であり、ジフェニルスルフィドの保持時間は通常、1 0 . 7 分である。D P S 試料におけるジフェニルスルフィド濃度は、ジフェニルスルフィドのピーク面積 / D P S + 不純物の総ピーク面積によって推定される。

30

【 0 0 4 4 】

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エチルジフェニルスルホン含有量は、以下に説明されるようにガスクロマトグラフィーによって決定することができる。G C 分析は、R e s t e k R T x - 5 M S 、1 5 m x 内径 0 . 2 5 m m x 膜厚 0 . 2 5 μ のカラムを使用して H P 5 8 9 0 シリーズ 1 1 ガスクロマトグラフで行われる。以下の G C 条件が用いられる：

ヘリウム流量：1 m l / 分

インジェクター温度：2 5 0

F I D 温度：2 5 0

40

オープン温度プログラム：1 0 0 で 1 分間保持し、3 0 / 分で 2 5 0 に昇温し、1 分間保持する

総実行時間：1 4 分

注入体積：1 μ l

分割 4 0 : 1

【 0 0 4 5 】

アセトン 5 m l 中に D P S 0 . 2 g を溶解することによって、試料を調製する。通常、モノエ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 分であり、モノクロロジフェニルスルホンの保持時間は 8 . 2 分である。不純物の同定は、試料溶液で実施される G C M S によって決定される。不純物濃度は、G C F I D ピーク面積から計

50

算される面積%として示される。数種類の異性体が存在する場合、その濃度は、これらの異性体の合計を含む。

【0046】

アセトン中のDPSの色(APHA)は、以下のように決定することができる。25のアセトン80gにジフェニルスルホン20gを溶解する。使用されるアセトンは、水を0.5重量%未満含有する。溶液の色は、比較のためにGretag Macbeth Color Eye Ci5分光光度計を用いて、APHAスケール(ASTM D1209-00)においてPt-Co標準と比較して測定される。使用されるブランクは蒸留水である。

【0047】

本発明の実施形態(E)に従った方法において、前記ジフェニルスルホンは好ましくは、モノエ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留酸性度の不純物限界を満たす。

【0048】

さらに、またはその代わりとして、本発明の実施形態(E)に従った方法において、前記ジフェニルスルホンは好ましくは、ナトリウム、鉄、ジフェニルスルフィドの不純物限界、および25のアセトン中の20重量%溶液のAPHAを満たす。

【0049】

本発明の実施形態(E)に従った方法において、上記のすべての不純物限界が満たされた場合には、優れた結果が得られた。

【0050】

上述のように、本発明の方法においては、ポリ(アリールエーテルケトン)(PAEK)は一般的には、溶媒中で製造される。さらに、反応混合物から水を除去するのに役立つ、水と共に共沸混合物を形成する共溶媒、たとえばp-キシレン、クロロベンゼンまたはトルエンをさらに存在させて、芳香族求核的置換によるそのようなPAEK反応を実施してもよい。本発明の一つの具体的な実施形態においては、溶媒中、そしてp-キシレン無しで、ポリ(アリールエーテルケトン)を製造する。本発明のまた別な具体的な実施形態においては、溶媒中、そして水と共に共沸混合物を形成する共溶媒は一切無しで、ポリ(アリールエーテルケトン)を製造する。

【0051】

先に説明したように、本発明は、部分的には、粒子状炭酸ナトリウムの存在下の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)を製造するための方法に関するが、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 μm および D_{90} 250 μm および $D_{99.5}$ 710 μm 。本発明はまた、前記方法によって製造されたポリ(アリールエーテルケトン)にも関する。

【0052】

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、試料中で直径が $Y \mu\text{m}$ 以下である炭酸ナトリウム粒子の重量パーセント($xx\%$)を指しており、通常それは典型的には、実施例において説明されているような、機械的な篩別方法によって測定される(後述の実施例の「機械的篩別による Na_2CO_3 の粒径分布(PSD)の測定」の項参照)。

【0053】

一方、「微細すぎる」 Na_2CO_3 は、注目すべきことには、取り扱いが難しい低かさ密度生成物および制御が難しい合成反応キネティクスが導かれることから避けられるべきである。これに関して、出願人は、 D_{90} 45 μm を有する Na_2CO_3 が要件であることを見出した。

【0054】

他方では、注目すべきことには、重合速度を減速するか、または好ましくない多量の K_2CO_3 またはより高い他のアルカリ金属炭酸塩(固定された Na_2CO_3 量で)を使用する必要があるため、特定量の「大きな」粒子、特に「非常に大きな」粒子(すなわち、

10

20

30

40

50

一般に約 $710\text{ }\mu\text{m}$ 以上)を含有する Na_2CO_3 も、避けられるべきであり;特定量の「大きな」粒子、特に「非常に大きな」粒子を含有する Na_2CO_3 もまた、キネティクスの一貫性が低い重合を生じる結果となり得る。これに関して、出願人は、 D_{90} $250\text{ }\mu\text{m}$ および $D_{99.5}$ $710\text{ }\mu\text{m}$ を有する Na_2CO_3 も要件であることを見出した。

【0055】

本発明の粒径の規格を満たす粒状炭酸ナトリウムの使用は、p-キシレンなど、水と共沸混合物を形成する共溶媒の非存在下にてPAEKを合成し、それによって、微量の残留共溶媒(p-キシレンなどのかかる共溶媒は一般に毒性である)を含有しないPAEKを製造する能力を含む、いくつかの利点を提供する。PAEK半結晶質樹脂の合成で使用される水と共沸混合物を形成する共溶媒は、当業者には公知であり、p-キシレンの他に、クロロベンゼン、トルエン等が挙げられる。

10

【0056】

本発明の粒径の規格を満たす粒状炭酸ナトリウムの使用によって、より低い色、より白いPAEK半結晶質樹脂を製造することも可能となる。

【0057】

本発明の粒径の規格を満たす粒状炭酸ナトリウムの使用によって、キネティクスの一貫性も有益に向上する。

【0058】

言うまでもないことであるが、本発明の粒径限度の $D_{99.5}$ $710\text{ }\mu\text{m}$ には以下の $D_{99.5}$ 値も含まれる: $D_{99.5}$ $700\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{99.5}$ $650\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{99.5}$ $600\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{99.5}$ $550\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{99.5}$ $500\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{99.5}$ $450\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{99.5}$ $400\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{99.5}$ $350\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{99.5}$ $300\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{99.5}$ $250\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{99.5}$ $224\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{99.5}$ $200\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{99.5}$ $150\text{ }\mu\text{m}$ など。この件に関しては、数値的な限度が記述されている場合には、限度の中に入るすべての数値およびサブレンジは、あたかも明示的に記述されたがごとくに、明確に含まれる。本発明における炭酸ナトリウム粒子の $D_{99.5}$ は、好ましくは大きくとも $630\text{ }\mu\text{m}$; より好ましくは大きくとも $500\text{ }\mu\text{m}$; さらにより好ましくは大きくとも $425\text{ }\mu\text{m}$; 最も好ましくは大きくとも $355\text{ }\mu\text{m}$ である。

20

【0059】

本発明においては、炭酸ナトリウム粒子の $D_{99.5}$ の下限は、あまり厳密でなくてよい。明らかに、それは小さくとも $45\text{ }\mu\text{m}$ であり、とりわけ、小さくとも $63\text{ }\mu\text{m}$ 、小さくとも $75\text{ }\mu\text{m}$ 、小さくとも $90\text{ }\mu\text{m}$ 、小さくとも $100\text{ }\mu\text{m}$ 、小さくとも $125\text{ }\mu\text{m}$ 、または小さくとも $150\text{ }\mu\text{m}$ であってよい。

30

【0060】

言うまでもないことであるが、本発明の粒径限度の D_{90} $45\text{ }\mu\text{m}$ には、以下の D_{90} 値も含まれる: D_{90} $75\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{90} $100\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{90} $125\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{90} $150\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{90} $175\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{90} $200\text{ }\mu\text{m}$ 、など。この件に関しては、数値的な限度が記述されている場合には、限度の中に入るすべての数値およびサブレンジは、あたかも明示的に記述されたがごとくに、明確に含まれる。本発明における炭酸ナトリウム粒子の D_{90} は、小さくとも $63\text{ }\mu\text{m}$; より好ましくは小さくとも $90\text{ }\mu\text{m}$; さらにより好ましくは小さくとも $112\text{ }\mu\text{m}$ である。

40

【0061】

言うまでもないことであるが、本発明の粒径限度の D_{90} $250\text{ }\mu\text{m}$ には、以下の D_{90} 値も含まれる: D_{90} $200\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{90} $150\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{99.5}$ $100\text{ }\mu\text{m}$ 、など。この件に関しては、数値的な限度が記述されている場合には、限度の中に入るすべての数値およびサブレンジは、あたかも明示的に記述されたがごとくに、明確に含まれる。炭酸ナトリウム粒子の D_{90} は、好ましくは大きくとも $212\text{ }\mu\text{m}$ であり; より好ましくはそれが大きくとも $180\text{ }\mu\text{m}$ であり; さらにより好ましくは大きくとも $150\text{ }\mu\text{m}$ である。

50

【 0 0 6 2 】

本発明の好ましい実施形態において、炭酸ナトリウムは以下の粒径分布：

- $D_{99.5}$ 630 μm 、 D_{90} 212 μm 、および D_{90} 45 μm ；または
- $D_{99.5}$ 500 μm 、 D_{90} 212 μm 、および D_{90} 45 μm ；または
- $D_{99.5}$ 425 μm 、 D_{90} 212 μm 、および D_{90} 45 μm ；または
- $D_{99.5}$ 630 μm 、 D_{90} 180 μm 、および D_{90} 45 μm ；または
- $D_{99.5}$ 500 μm 、 D_{90} 180 μm 、および D_{90} 45 μm ；または
- $D_{99.5}$ 425 μm 、 D_{90} 180 μm 、および D_{90} 45 μm ；または
- $D_{99.5}$ 630 μm 、 D_{90} 212 μm 、および D_{90} 63 μm ；または
- $D_{99.5}$ 500 μm 、 D_{90} 212 μm 、および D_{90} 63 μm ；または
- $D_{99.5}$ 425 μm 、 D_{90} 212 μm 、および D_{90} 63 μm ；または
- $D_{99.5}$ 630 μm 、 D_{90} 212 μm 、および D_{90} 90 μm ；または
- $D_{99.5}$ 500 μm 、 D_{90} 212 μm 、および D_{90} 90 μm ；または
- $D_{99.5}$ 425 μm 、 D_{90} 212 μm 、および D_{90} 90 μm

を有する。

【 0 0 6 3 】

炭酸ナトリウムの粒径分布は、各種適切な手段によって求めることができる。それらの中でも、動的光散乱法 (DLS) および機械的篩別法を特に挙げることができる。しかしながら、簡単で、用途が広く、繰り返し精度が優れている点では、機械的篩別法が好ましい。分析は、典型的には、一連の重ね合わせた篩の上で、各種の画分を機械的に分離することに基づいている。分析は、ASTM E 359 - 00 (再承認、2005年)¹ に完全に従って実施することができる (その内容のすべてを、参照により本明細書に取り入れたものとする)；ASTM E 359 - 00 (再承認、2005年)¹ は、特に炭酸ナトリウムについて実施される各種の測定法、特に篩分析に関わるものである。別な方法として、分析には、ASTM E 359 - 00 (再承認、2005年)¹ に言及されている (全部とは言わないが) いくつかの要件を含むことができる；たとえば、分析には、ASTM E 359 - 00 において言及されたすべての要件が含まれるが、ただし、異なった篩の組合せを使用する。粒径分布は、自動の機械的篩別装置、たとえば Ro-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。前記の自動の機械的篩別装置には、フレームの中に、入れ子状態

でスクリーンを下にしたパンをマウントさせるための手段が含まれる。マウンティングフレームは、一方では並進運動の手段を、他方では円運動のための手段を備えており、篩の上の粒子に連続的な運動を与えている。したがって、装置は、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ることで伝えることができる。装置では、1 分間あたりの水平方向の回転と、タップとを一定に設定するのが都合がよい。さらに、ふるい振盪機に取り付けられたふるいは有利なことに、標準 ISO 3310 - 1 または ASTM E - 11 に準拠しており、好ましくは直径 200 mm を有するスクエアメッシュのワイヤステンレス鋼円形ふるい、メタルマウンティング (metal mounting) に一致する。装置およびそのふるいは有利には、標準粉末を用いて一定間隔をあけてチェックされ；メッシュが損傷する可能性があることから、制御周波数は、偏りを早期に検出するために可能な限り高いことが望ましい。メッシュの目の開きの大きい順に上から下へ、ふるいを重ね合わせ、組立てる。調べるべき固定重量の粉末を化学てんびんで計り、最大幅のふるいの最上部に置く。ふるい分け機を振動させることによって、様々なふるいを通して、粉末材料が運ばれる。ふるい分け作業は、一定時間の間に行われる。ふるい上の残留物を化学てんびんで計量し、材料の初期重量に対して数学的に関係付けられる。注目すべきことには、 D_{50} 、 D_{90} および $D_{99.5}$ 値は、残留物の重量から計算することができる。この計算は一般に、以下のように行われる：

- 1) 各ふるい上に保持された試料の重量 % を計算する。
- 2) 各ふるいを通過した重量 % を表し、累加する。

【 0 0 6 4 】

10

20

30

40

50

たとえば、本出願の「実施例」の項に記載したような篩の組合せを使用すると、 $250\mu\text{m}$ の篩の上に留まる累積パーセントは、 1000 、 500 、および $250\mu\text{m}$ の上の粒子の重量を加え、元の試料の全重量を合計したもので割って、 100 を掛けることによって、求めることができる。この結果はグラフで表され、 y 座標は、特定のふるい上に保持された累積重量%粒子を表す。 x 座標はふるいのサイズに相当する。特定のふるいの Y 値は、そのふるい上に保持された粒子の重量に、その上の目の大きなすべてのふるい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ることによって、決定することができる。

【0065】

より一般的に言えば、公称開口径 x_i （ここで $i = 1 \sim n$ ）の、 n 個の篩（ここで、 n は、粒径分布全体を測定する場合には、一般的には少なくとも 5 、好ましくは少なくとも 8 に等しい正の整数である）を合わせて、径が大きくなる順で並べる、すなわち、 x_{i+1} は、 x_i よりも大きい。

【0066】

篩の公称開口径が幾何級数を形成しているのが有利である（したがって、 $x_{i+1} = k \cdot x_i$ （ $i = 1 \sim (n-1)$ 、ここで k は定数）；定数の k の一般的な選択としては、 2 、 $2^{0.5}$ （ 1.4142 ）、および $2^{0.25}$ （ 1.1892 ）とすることができる。

【0067】

それらの篩は、特にL A V A L L A B I n c .により市販されている、直径 200mm のI S O 3310-1またはA S T M E-11の試験用篩であってもよい。それらのものは、一般的に以下の特徴を有している：

- それらの全寸法（full height）について言えば、全高が 65mm 、クロス（cloth）までの深さが 50mm であり；
- それらの半寸法（half height）について言えば、全高が 40mm 、クロスまでの深さが 25mm である。

【0068】

それらは特に、黄銅製フレームとステンレス鋼製クロス、またはステンレス鋼製フレームとステンレス鋼製クロスで構成することができる。

【0069】

ある好適な篩の組合せは、直径が 200mm で、以下の開口径またはA S T M目開き名称を有する、 8 枚または 10 枚のI S O 3310-1またはA S T M E-11試験篩である：

- $2000\mu\text{m}$ （A S T M No. 10）、 $1000\mu\text{m}$ （A S T M No. 18）、 $500\mu\text{m}$ （A S T M No. 35）、 $250\mu\text{m}$ （A S T M No. 60）、 $125\mu\text{m}$ （A S T M No. 120）、 $90\mu\text{m}$ （A S T M No. 170）、 $63\mu\text{m}$ （A S T M No. 230）、および $45\mu\text{m}$ （A S T M No. 325）；
- $1000\mu\text{m}$ （A S T M No. 18）、 $500\mu\text{m}$ （A S T M No. 35）、 $250\mu\text{m}$ （A S T M No. 60）、 $180\mu\text{m}$ （A S T M No. 80）、 $125\mu\text{m}$ （A S T M No. 120）、 $90\mu\text{m}$ （A S T M No. 170）、 $63\mu\text{m}$ （A S T M No. 230）、および $45\mu\text{m}$ （A S T M No. 325）；
- $1000\mu\text{m}$ （A S T M No. 18）、 $710\mu\text{m}$ （A S T M No. 25）、 $500\mu\text{m}$ （A S T M No. 35）、 $355\mu\text{m}$ （A S T M No. 45）、 $250\mu\text{m}$ （A S T M No. 60）、 $180\mu\text{m}$ （A S T M No. 80）、 $125\mu\text{m}$ （A S T M No. 120）、 $90\mu\text{m}$ （A S T M No. 170）、 $63\mu\text{m}$ （A S T M No. 230）、および $45\mu\text{m}$ （A S T M No. 325）；ならびに
- $850\mu\text{m}$ （A S T M No. 20）、 $600\mu\text{m}$ （A S T M No. 30）、 $425\mu\text{m}$ （A S T M No. 40）、 $300\mu\text{m}$ （A S T M No. 50）、 $212\mu\text{m}$ （A S T M No. 70）、 $150\mu\text{m}$ （A S T M No. 100）、 $106\mu\text{m}$ （A S T M No. 140）、 $75\mu\text{m}$ （A S T M No. 200）、 $53\mu\text{m}$ （A S T M No. 270）、および $38\mu\text{m}$ （A S T M No. 400）。

【 0 0 7 0 】

上記の内、最後の 2 組の篩は、定数 k が、2 の平方根に等しいことが特徴である。

【 0 0 7 1 】

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。サイズ x_i の、篩 i 上の画分 w_i は、次のとおりである：

【数 1】

$$\phi_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad 10$$

[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。]

【 0 0 7 2 】

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：

【数 2】

$$P_t = \sum_{i=1}^{t-1} \phi_i \quad 20$$

【 0 0 7 3 】

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

【数 3】

$$\left(\frac{dP}{dx} \right)_{x=x_t} = \frac{\phi_t}{x_{t+1} - x_t} \quad 30$$

【 0 0 7 4 】

3) D_z 値 ($0 < z < 100$) を求める、たとえば、 D_{50} 、 D_{90} および $D_{99.5}$ を求める。 40

【 0 0 7 5 】

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。

【 0 0 7 6 】

D_{50} は、 $P = 0.50$ の場合の曲線の横座標と定義される、すなわち、試料の 50 重量 % が、 D_{50} のサイズよりも下にある。

【 0 0 7 7 】

D_{90} 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_{90} のサイズよりも下にある。 50

【0078】

$D_{99.5}$ 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、 $D_{99.5}$ のサイズよりも下にある。

【0079】

同一の試料について、異なった篩の組合せを使用して、2種以上の篩別測定を実施することも可能であって、たとえば、第一の篩別操作（より大きな粒子の特性決定のため/ $D_{99.5}$ の測定）は、直径200mmの以下に示す8枚のISO 3310-1またはASTM E-11試験篩を使用して実施することが可能であり：

（第I組）1000 μ m（ASTM No. 18）、850 μ m（ASTM No. 20）、710 μ m（ASTM No. 25）、600 μ m（ASTM No. 30）、500 μ m（ASTM No. 35）、425 μ m（ASTM No. 40）、355 μ m（ASTM No. 45）、300 μ m（ASTM No. 50）、

それに対して、また別な篩別操作（より微細な粒子の特性決定のため/ D_{90} の測定）は、直径200mmの以下に示す、また別な10枚のISO 3310-1またはASTM E-11試験篩を使用して実施することが可能である：

（第II組）250 μ m（ASTM No. 60）、212 μ m（ASTM No. 70）、150 μ m（ASTM No. 100）、125 μ m（ASTM No. 120）、106 μ m（ASTM No. 140）、90 μ m（ASTM No. 170）、75 μ m（ASTM No. 200）、63 μ m（ASTM No. 230）、53 μ m（ASTM No. 270）、45 μ m（ASTM No. 325）。

【0080】

本発明によってPEEKを製造するための方法において使用される炭酸ナトリウムの粒径分布は、前記方法において使用される炭酸ナトリウム全体を代表する試料について測定するのが好都合である。本発明の目的のためには、代表試料とは、少なくとも D_{90} 値および $D_{99.5}$ 値が、前記方法において使用される炭酸ナトリウム全体のそれと、まったく同一ではないとしても、実質的に同じである試料と定義することができる。適切な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おり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、参照により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ため、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。袋詰めで貯蔵されている炭酸ナトリウムの場合には、一般的には、シーフサンプラー（thief sampler）を使用して、袋のあちらこちらからサンプリングするのが好ましく、次いで、それらを合わせた試料について、粒径分析を実施する。容器が小さい（たとえば、500gの試薬容器）場合には、典型的には、容器を徹底的に振盪し、数個（3個以上）の試料をそれからすくい取り、次いでそれらを合わせた試料を使用して、粒径分析を実施する。炭酸塩の粒径分布が、その後の包装、輸送および/または貯蔵操作によって影響されないのならば、粉体が流れている生産ラインのところで、サンプリングチューブの流れに突き入れて生産ラインから抜き出すことによって、直接「アットライン（at-line）」でサンプリングするのが好都合となるであろう。

【0081】

また別な好ましい実施形態においては、炭酸ナトリウムが無水物である。しかしながら、炭酸ナトリウムが乾燥状態である必要はないが、その理由は、たとえば、目的とする反応を行わせる温度では、湿分は除去されてしまっているという状況が起きるからである。典型的には、正確な化学量論を維持しようとするには、使用前の Na_2CO_3 の湿分含量を測定しておくことが極めて重量である。 Na_2CO_3 の湿分が高すぎる（>3~5重量%）ようならば、塊状物が生成する可能性があり、粒径の要件に適合しなくなるかもしれ

ない。

【 0 0 8 2 】

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。

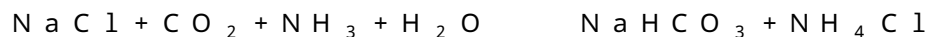
【 0 0 8 3 】

軽質炭酸ナトリウム（別名：軽質ソーダ灰）は、一般的には、I S O 9 0 3 標準に従って測定した自由流動密度が、 $0.48 \text{ kg/dm}^3 \sim 0.65 \text{ kg/dm}^3$ の間であり；多くの場合、軽質炭酸ナトリウムの自由流動密度が、 $0.50 \text{ kg/dm}^3 \sim 0.60 \text{ kg/dm}^3$ 、典型的な値は、 $0.53 \text{ kg/dm}^3 \sim 0.57 \text{ kg/dm}^3$ の範囲である。一般的には、軽質炭酸ナトリウムは、S O L V A Y（登録商標）プロセス（「アンモニア・ソーダプロセス」とも呼ばれる）によって、化学的に合成される。このプロセスは、Ernest Solvayによって1860年代にその近代的な形態に開発されたものであって、科学文献には丁寧な説明がある。総合的なプロセス反応スキームは、次の通りである。



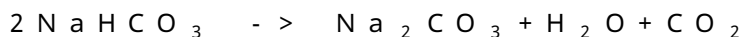
【 0 0 8 4 】

この包括的な反応で実際に起きていることは、複雑である。プロセスには、二酸化炭素（ CO_2 ）を塩化ナトリウム（ NaCl ）およびアンモニア（ NH_3 ）の通常は濃厚な水溶液の中に通して、次式に従って、重炭酸ナトリウム（ NaHCO_3 ）沈殿物を得る工程が含まれる。



【 0 0 8 5 】

それにはさらに、前述の工程に続けて、重炭酸ナトリウム（ NaHCO_3 ）沈殿物を、最終製品炭酸ナトリウム（ Na_2CO_3 ）に転換させる工程が含まれるが、そこでは、（通常、 $160 \sim 230$ の温度で）焼成して、副生物として水と二酸化炭素が生成する。



【 0 0 8 6 】

焼成工程の間に粒子から水が抜けると、それらの粒径分布には実質的に変化を与えることなく、粒子に重要な多孔性を与え、それによって、非多孔質粒子の密度のほぼ半分の自由流動密度を有する製品が得られる。前記軽質炭酸ナトリウムは、一般的には、 D_{90} $45 \mu\text{m}$ を特徴とする粒径分布を有しており、さらにその上に、粒径分布の D_{50} が、一般的には約 $25 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲、多くの場合 $30 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である。

【 0 0 8 7 】

このプロセスの工業的实施についてのさらなる詳細は、特に次のURLに見出すことができる「http://en.wikipedia.org/wiki/Solvay_process」。

【 0 0 8 8 】

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I S O 9 0 3 標準に従って測定して、 $0.90 \text{ kg/dm}^3 \sim 1.20 \text{ kg/dm}^3$ 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、特に、トロナを焼成するか、または上述のS O L V A Y（登録商標）プロセスによって得られるような軽質炭酸ソーダを再結晶させることによって、製造することができる。

【 0 0 8 9 】

一般的には、市販の重質炭酸ナトリウムおよび市販の軽質炭酸ナトリウムのいずれも、本発明によって要求される粒径分布は有していない。実際のところ、市販の重質炭酸ナトリウムの $D_{99.5}$ についてメーカーが典型的な数値として通常公表しているのは、優に $1,000 \mu\text{m}$ を超える数値であり、それに対して、市販の軽質炭酸ナトリウムの場合には $1,000 \mu\text{m}$ 以上の典型的な数値が一般的に公表されている、すなわち、いずれの場

10

20

30

40

50

合においても、これらの典型的な数値は、本発明における炭酸ナトリウムの $D_{99.5}$ について指定された上限よりもはるかに高い。それに加えて、市販の重質炭酸ナトリウムの D_{90} の典型的な数値も、 $500\mu m$ よりもはるかに高いと通常公表されている、すなわち、これまた本発明における炭酸ナトリウムの D_{90} について指定された上限よりもはるかに高い。最後に、注意しておきたいのは、摩砕した炭酸ナトリウムは広く市販されている訳ではなく、一般的には $45\mu m$ よりかなり低い D_{90} を有している。

【0090】

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の方法を選び、それを得ることは、当業者にとっては容易である。

【0091】

必要とされる適切な粒径を有する重質炭酸ナトリウムは、本発明には不適切な粒径分布を有する重質炭酸ナトリウムを、適切に摩砕し、および/または篩別することによって、得ることがとりわけ可能である。重質炭酸ナトリウムに関する限りでは、少なくとも1段の摩砕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。可能性のある適切な摩砕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、フル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。可能性のある適切な篩としては、とりわけ、 $710\mu m$ 、 $630\mu m$ 、 $500\mu m$ 、 $400\mu m$ 、 $300\mu m$ 、 $250\mu m$ 、 $200\mu m$ 、 $150\mu m$ 、および $125\mu m$ の篩が挙げられる。

【0092】

必要とされる適切な粒径を有する軽質炭酸ナトリウムもまた、本発明には不適切な粒径分布を有する軽質炭酸ナトリウムを、適切に摩砕し、および/または篩別することによって、得ることが可能である。しかしながら、軽質炭酸ナトリウムに関しては、以下のことが言える：

- 簡便のためには、摩砕工程をまったく含まない方法が好ましく、そのような方法には、篩別を含んでいても、いなくてもよい；
- さらに簡便にするためには、摩砕工程をまったく含まず、かつ、篩別工程をまったく含まないか、または、少なくとも約 $2mm$ （長さ） \times 少なくとも約 $2mm$ （幅）のメッシュを有する篩を通して軽質炭酸ナトリウム粒子を篩別する篩別工程を含むか、の方法が極めて好ましく；摩砕工程をまったく含まず、かつ、篩別工程をまったく含まないか、または、少なくとも約 $5mm$ （長さ） \times 少なくとも約 $5mm$ のメッシュを有する篩を通して軽質炭酸ナトリウム粒子を篩別する篩別工程を含むか、の方法がより好ましく；少なくとも $8mm \times$ 少なくとも約 $8mm$ のメッシュを有する篩を通して軽質ナトリウム粒子を篩別する篩別工程を含む方法を用いると、優れた結果が得られた。恐らくは篩別工程にかけることになるであろう軽質炭酸ナトリウム粒子は、典型的には、SOLVAY（登録商標）プロセスによって合成された、炭酸ナトリウムが重炭酸ナトリウム沈殿物から焼成によって形成された後のものであり；篩別された軽質炭酸ナトリウム粒子は、一般的には最終製品を代表するものであって、最終粒径分布を有しているか、また実質的に最終粒径分布を有しているか、またはほとんど最終粒径分布を有している（この場合、その後の貯蔵、包装、および輸送操作の結果として、粒径分布にわずかな偏差が生じている可能性がある）か、のいずれかである。

【0093】

適切粒径の要件を満たす軽質炭酸ナトリウムを得るための特に好ましい方法には、1種または複数のグレードの市販の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。本明細書で使用するとき、「ロット」とは、巨視的に見て、完全に均質でないとしても、実質的に均質な性質の組合せを示す、軽質炭酸ナトリウム粒子の集まりを指しており、特に断らない限り、周知の良好な実務的サンプリングルールに従って同一のロットから抜き出した複数のサンプルが、完全に同じでないとしても実質的に同じ D_{90} および $D_{99.5}$ 値で特徴

10

20

30

40

50

付けることが可能である。本願出願人が、各種の供給源からの、市販の（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 $45\text{ }\mu\text{m}$ 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、通常約 $100\text{ }\mu\text{m}$ ～ 約 $250\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあった、すなわちそれらのほとんどは、本発明における D_{90} について言及された二つの要件に適合していた。市販の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、それらのロット間の変動が驚くほど高く、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他のあるロットは、 $710\text{ }\mu\text{m}$ を超える $D_{99.5}$ を有しており、本発明には適合しない。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DombasleまたはRosignanoプラントで製造されたものが特に魅力があるが、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、本発明に従ったPAEKを製造するための重合方法に適した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。その他のメーカー、たとえば、TIANJINおよびBRUNNER MONDによって製造された軽質炭酸ナトリウムも、特定のロットを慎重に選択すれば、先に述べたような粒径の要件を満たすことが可能となりうるため、本発明における重合方法において適切に使用することができるであろう。したがって、芳香族求核的置換反応によってポリ（アリアルエーテルケトン）を製造するのに特に適した炭酸ナトリウムを得るための方法には、以下の工程が含まれる：

- 軽質炭酸ナトリウムを化学的に合成する工程；
- 軽質炭酸ナトリウムの中で、次の粒径分布を有する少なくとも一つのロットを確認する工程：
- D_{90} $45\text{ }\mu\text{m}$ 、および D_{90} $250\text{ }\mu\text{m}$ 、および $D_{99.5}$ $710\text{ }\mu\text{m}$ ；
- ロットを、残りの軽質炭酸ナトリウムから区別化する工程；
- 少なくともロットの一部を得る工程。

【0094】

適切な粒径分布を有する軽質炭酸ナトリウムの確認は、各種適切な分析測定手段を用いて、オンライン、アットライン、オフラインのいずれでも実施することができる。それらの内でも、動的光散乱法および篩別測定を特に挙げることができる。実務的には、篩別測定をする場合、一般的には篩二つだけを使用すれば、必要な情報を得るには十分である。実際のところ、 $710\text{ }\mu\text{m}$ 篩と $250\text{ }\mu\text{m}$ 篩とを用いて実施した測定からは、一方では $710\text{ }\mu\text{m}$ 篩の上ではねられた（refused）重量が 0.5% である（ $D_{99.5}$ $710\text{ }\mu\text{m}$ の要件に相当する）かどうか、他方では $250\text{ }\mu\text{m}$ 篩の上ではねられた重量が 10% である（ D_{90} $250\text{ }\mu\text{m}$ の要件に相当する）かどうかをチェックすることができる。最後の要件（ D_{90} $45\text{ }\mu\text{m}$ ）との一致に関しては、 $45\text{ }\mu\text{m}$ 篩をさらに使用することができるが（ $45\text{ }\mu\text{m}$ 篩を通過する重量が 10% であるときに、この要件が適合していることの証拠となる）、実際においては、天然では、 $D_{90} < 45\text{ }\mu\text{m}$ であるような軽質炭酸ナトリウムは、実質的に存在しないか、さらにはまったく存在しないため、この第三の測定は、実用性があり（of utility）、軽質ソーダ灰メーカーの生産プロセスの性能において十分な確証が得られさえすれば、間違いなく却下することができる。

【0095】

適切な粒径分布を有する軽質炭酸ナトリウムの区別化は、各種適切な区別化手段により実施することができるが、そのような手段としては、ロットに印をつけたり、ロットを追跡したり、ロットを取り分けたり、それらの方法を各種組合せたりすることが挙げられる。

【0096】

10

20

30

40

50

ロットの一部またはロット全体を、特に、任意の卸業者、任意の顧客、より一般的には任意のユーザーに供給することができる。それを、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)を製造するのに使用するのが好ましい。

【0097】

例として一つの方法を挙げれば、適切な粒径分布を有する軽質炭酸ナトリウムの差別化を、SOLVAY(登録商標)プロセスに従って軽質炭酸ナトリウムを製造しているプラントで実施した。プラントでは、製造された軽質炭酸ナトリウムを、25kgの袋に充填した。袋を、パレットの上に積み上げた。それぞれのパレットは、50袋からなっており、任意に組み合わせて、1ロットの軽質炭酸ナトリウムに充てた。総合すると、極めて多くの1トンのロット(一般的には、それら自体も「パレット」と呼ばれている)が準備された。それぞれのパレットは、すべて袋の中に充填されている軽質炭酸ナトリウムが、短期間の間に製造されたものであるという特徴を有していた。実際のところは、工業的实施においては一般的なことであるが、それぞれのパレットは個別に形成されたものであり、新しいパレットの構成は、前のパレットが完了した後になって始まったのである。それぞれのパレットの10袋ごとに少なくとも1袋を取り分けたが、その場合、対象となっているパレットでの全体の時間間隔が均等に含まれるように配慮した、すなわちそれぞれのパレットで少なくとも5袋を取り分けた。それぞれの袋から軽質炭酸ナトリウムを取り出し、本明細書の実施例の項に記載したようにして、機械的篩別法により粒径分布を測定した。少なくとも5袋の試料から採りだしたそれぞれのものが、要件を満たしていた場合にのみ、パレットが適切な粒径分布を有していると判定した。この方法を使用した場合、パレットの約10%~約90%のもの、典型的にはパレットの約50%が、本発明の選択方法に従ったロットを形成していることが観察された。

【0098】

上述の方法の特定の好ましい実施形態においては、そのようにして得られた炭酸ナトリウムが、先に説明したようなポリ(アリールエーテルケトン)を製造するための方法において使用する炭酸ナトリウムについて表現された、各種の独特の特性および/または好適性の一つまたは複数に適合している。

【0099】

炭酸ナトリウムを得るための本発明の方法は、プラントスケールも含めて、容易に実施することが可能である。それは、出発物質として重質炭酸ナトリウムを使用したときに必要となる各種の複雑な摩砕および/または篩別操作を、必要としない。さらに、そのようにして得られた炭酸ナトリウムは、生産が容易でありかつ用途が広いため、安価である。

【0100】

上記に関連して、本発明の一つの具体的な態様は、軽質炭酸ナトリウムを商業的に製造するための方法(M)に関するが、それには、以下のものからなる群より選択される少なくとも一つの情報を、各種の形態および各種の手段によって公表するか、および/または少なくとも1社の顧客に対して、機密保持義務の有無にかかわらず、提供することが含まれる：

- 軽質炭酸ナトリウムの粒径分布が、次の販売規格に適合するという明確な情報：

$$D_{99.5} \leq D_{max,1} \mu m \quad (S1)$$

[ここで、 $D_{max,1}$ は、710 μm 以下の任意の整数であってよい]；

- 軽質炭酸ナトリウムが販売規格(S1)に適合することを、それから導き出すことが可能な情報(I1)；

- 軽質炭酸ナトリウムの粒径分布が、次の典型値を有しているという明確な情報：

$$D_{99.5} = D_{max,4} \mu m \quad (S4)$$

[ここで、 $D_{max,4}$ は、630 μm 以下の任意の整数であってよい]；

- 軽質炭酸ナトリウムが典型値(S4)を有していることを、それから導き出すことが可能な情報(I4)；

- それらの各種組合せ。

【0101】

方法 (M) にはさらに、以下のものからなる群より選択される少なくとも一つの情報を、各種の形態および各種の手段によって公表するか、および / または少なくとも 1 社の顧客に対して、機密保持義務の有無にかかわらず、提供することも含まれているのが好ましい :

- 軽質炭酸ナトリウムの粒径分布が、次の販売規格に適合するという明確な情報 :

$$D_{90} = D_{max, 2} \mu m \quad (S2)$$

[ここで、 $D_{max, 2}$ は、 $250 \mu m$ 以下でかつ $D_{max, 1}$ 以下の任意の整数であってよい] ;

- 軽質炭酸ナトリウムが販売規格 (S2) に適合することを、それから導き出すことが可能な情報 (I2) ;

10

- 軽質炭酸ナトリウムの粒径分布が、次の典型値を有しているという明確な情報 :

$$D_{90} = D_{max, 5} \mu m \quad (S5)$$

[ここで、 $D_{max, 5}$ は、 $212 \mu m$ 以下でかつ $D_{max, 4}$ 以下の任意の整数であってよい] ;

- 軽質炭酸ナトリウムが典型値 (S5) を有していることを、それから導き出すことが可能な情報 (I5) ;

- それらの各種組合せ

[好ましい方法 (M) = (M')]。

【0102】

さらにより好ましいのは、方法 (M) が上述の好ましい方法 (M') であって、そこでは、以下の情報の少なくとも一つを、各種の形態および各種の手段によって公表するか、および / または少なくとも 1 社の顧客に対して、機密保持義務の有無にかかわらず、提供することが含まれる :

20

- 軽質炭酸ナトリウムの粒径分布が、次の販売規格に適合するという明確な情報 :

$$D_{90} = D_{min, 3} \mu m \quad (S3)$$

[ここで、 $D_{min, 3}$ は、 $45 \mu m$ 以上でかつ $D_{max, 2}$ 以下の任意の整数であってよい] ;

- 軽質炭酸ナトリウムが販売規格 (S3) に適合することを、それから導き出すことが可能な情報 (I3) ;

- 軽質炭酸ナトリウムの粒径分布が、次の典型値を有しているという明確な情報 :

30

$$D_{90} = D_{min, 6} \mu m \quad (S6)$$

[ここで、 $D_{min, 6}$ は、 $63 \mu m$ 以上でかつ $D_{max, 5}$ 以下の任意の整数であってよい] ;

- 軽質炭酸ナトリウムが典型値 (S6) を有していることを、それから導き出すことが可能な情報 (I6) ;

- それらの各種組合せ

[極めて好ましい方法、(M) = (M'')]。

【0103】

たとえば、 $D_{max, 1}$ は、とりわけ、大きくとも $700 \mu m$ 、大きくとも $650 \mu m$ 、大きくとも $600 \mu m$ 、大きくとも $550 \mu m$ 、大きくとも $500 \mu m$ 、大きくとも $450 \mu m$ 、大きくとも $400 \mu m$ 、大きくとも $350 \mu m$ 、大きくとも $300 \mu m$ 、大きくとも $250 \mu m$ 、大きくとも $200 \mu m$ 、または大きくとも $150 \mu m$ であってよい。 $D_{max, 1}$ は、好ましくは大きくとも $630 \mu m$ であり ; より好ましくは、それが大きくとも $500 \mu m$ であり ; さらにより好ましくは、それが大きくとも $425 \mu m$ であり ; 最も好ましくは、それが大きくとも $355 \mu m$ である。

40

【0104】

$D_{max, 2}$ は、とりわけ、大きくとも $200 \mu m$ 、大きくとも $150 \mu m$ 、または大きくとも $100 \mu m$ である。 $D_{max, 2}$ は、好ましくは大きくとも $212 \mu m$ であり ; より好ましくはそれが大きくとも $180 \mu m$ であり ; さらにより好ましくは大きくとも $150 \mu m$ である。

50

【0105】

$D_{min, 3}$ は、とりわけ、小さくとも $75 \mu m$ 、小さくとも $100 \mu m$ 、小さくとも $125 \mu m$ 、小さくとも $150 \mu m$ 、小さくとも $175 \mu m$ 、小さくとも $200 \mu m$ などであってよい。 $D_{min, 3}$ は、好ましくは小さくとも $63 \mu m$ であり；より好ましくは、それが小さくとも $90 \mu m$ であり；さらにより好ましくは、それが小さくとも $112 \mu m$ である。

【0106】

$D_{max, 4}$ 、 $D_{max, 5}$ 、および $D_{min, 6}$ は、先にそれぞれ $D_{max, 1}$ 、 $D_{max, 2}$ 、および $D_{min, 3}$ で表された限度のいずれかに適合するのがよい。

【0107】

「商業的に製造する (making the commerce)」という用語は、最も広い意味合いで理解すべきである。これには、特に、対象となっている軽質炭酸ナトリウムの、売込み行為、および／または販売行為が含まれる。

【0108】

公開は、口頭の形でも、書面の形でもよい。具体的には、製品データシートの形態とすることも可能である。それが、販売または販売協定についての書面のオファーに含まれていてもよい。

【0109】

商業的に製造するための本発明の方法に関しては、「特徴的な (characteristic)」、「例として挙げた (exemplary)」、「通常の (normal、regular)」、「代表する (representative)」、「サンプルの (sample)」、「典型的な (typic)」、「普通の (ordinary)」、「平均的 (mean、average)」、「中央の (median、central、mesial)」、「典型的な (modal)」などの用語は、「典型的な (typical)」という用語と同じ意味合いを有していると考えべきである。したがって、たとえば、軽質炭酸ナトリウムを商業的に製造するための方法では、以下のようにして、明確な情報を公表することが含まれている：軽質炭酸ナトリウムの粒径分布は、以下の「特徴的な (characteristic)」、「例として挙げた (exemplary)」または「通常の (normal または regular)」または「代表する (representative)」または「サンプルの (sample)」または「典型的な (typic)」または普通の (ordinary)」または「平均的 (mean または average)」または「中央の (median、central、mesial)」、「典型的な (modal)」値

$$D_{99.5} = D_{max, 4} \mu m \quad (S4)$$

[ここで、 $D_{max, 4}$ は、 $630 \mu m$ 以下の任意の整数であってよい]
を有しており、これもまた本発明による方法 (M) である。

【0110】

軽質炭酸ナトリウムが、販売規格、または (存在するとして) 典型値 (S1)、(S2)、(S3)、(S4)、(S5) および (S6) に適合しているという情報は、(I1)、(I2)、(I3)、(I4)、(I5) および (I6) の情報の中に、暗示的にまたは本来的に含まれていてよい。明白な内容を超越している書面の入手可能な情報内容の一つの例は、軽質炭酸ナトリウムを製造するためのプロセスを実施することが書面に明白に記載されており、その結果、明記はされていないが特定の販売規格または典型値を有する軽質炭酸ナトリウム製品が必然的に生成するといった場合である。

【0111】

特定の実施形態においては、軽質炭酸ナトリウムが、販売規格、または (存在するとして) 典型値 (S1)、(S2)、(S3)、(S4)、(S5) および (S6) に適合しているという情報が、それぞれ情報 (I1)、(I2)、(I3)、(I4)、(I5) および (I6) から、直接的かつ明白に導き出すことができる。したがって、典型的には前記実施形態に従って、情報 (I1)、(I2)、(I3)、(I4)、(I5) および

10

20

30

40

50

(I 6)のいずれかについての知識を有する当業者ならば、それから、軽質炭酸ナトリウムが販売規格または(存在するとして)典型値(S 1), (S 2), (S 3), (S 4), (S 5)および(S 6)それぞれに適合するという情報、簡単に言えば、(存在するとして)情報(I 1), (I 2), (I 3), (I 4), (I 5)および(I 6)が、単一の書面または口頭の開示の中に有利なことには含まれているということを、直接的かつ明白に導き出すことができる。

【0112】

それから、軽質炭酸ナトリウムが販売規格(S 1)に適合するということを直接的かつ明白に導き出すことが可能な情報の一例として、小さくとも $D_{max, 1} \mu m$ の直径を有する軽質炭酸ナトリウムの重量が、軽質炭酸ナトリウムの全重量を規準にして、多くとも0.5%であるという、販売規格(S 1')を挙げることができる。具体的には、ある篩別方法を使用する場合、製品データシートの中に販売規格として次のように言及することができる:「710 μm 篩の上ではねられた重量%が0.5%以下」または「630 μm 篩の上ではねられた重量%が0.5%以下」など。

10

【0113】

それから、軽質炭酸ナトリウムが販売規格(S 2)に適合するということを直接的かつ明白に導き出すことが可能な情報の一例として、小さくとも $D_{max, 2} \mu m$ の直径を有する軽質炭酸ナトリウムの重量が、軽質炭酸ナトリウムの全重量を規準にして、多くとも10%であるという、販売規格(S 2')を挙げることができる。具体的には、ある篩別方法を使用する場合、製品データシートの中に販売規格として次のように言及することができる:「250 μm 篩の上ではねられた重量%が10%以下」、「224 μm 篩の上ではねられた重量%が10%以下」など。

20

【0114】

それから、軽質炭酸ナトリウムが販売規格(S 3)に適合するということを直接的かつ明白に導き出すことが可能な情報の一例として、大きくとも $D_{min, 3} \mu m$ の直径を有する軽質炭酸ナトリウムの重量が、軽質炭酸ナトリウムの全重量を規準にして、多くとも10%であるという、販売規格(S 3')を挙げることができる。具体的には、ある篩別方法を使用する場合、製品データシートの中に販売規格として次のように言及することができる:「45 μm 篩を通過した重量%が10%以上」、「63 μm 篩を通過した重量%が10%以上」など。

30

【0115】

それから、軽質炭酸ナトリウムが、関係式(S 4)に従った典型的な分析値を有していることを、直接的かつ明白に導き出すことが可能な情報の一例としては、

$$D_{99.5} = D_{max, 4} \mu m \quad (S 4)$$

[ここで、 $D_{max, 4}$ は、630 μm 以下の任意の整数であってよい]、小さくとも $D_{max, 4} \mu m$ の直径を有する軽質炭酸ナトリウムの重量が、典型的には、軽質炭酸ナトリウムの全重量を規準にして多くとも0.5%であるという情報(S 4')を挙げることができる。具体的には、ある篩別方法を使用する場合、製品データシートの中の典型値として次のように言及することができる:「630 μm 篩の上ではねられた重量%が0.5%以下」または「500 μm 篩の上ではねられた重量%が0.5%以下」など。

40

【0116】

最後に、一般的には、適切な粒径の要件を備えた軽質炭酸ナトリウムや重質炭酸ナトリウムとは別の、特定の特殊な炭酸ナトリウムが存在する(これについては、以下において詳述する):

$$D_{90} \quad 45 \mu m、および D_{90} \quad 250 \mu m、および D_{99.5} \quad 710 \mu m。$$

【0117】

これらのものは、軽質ソーダ灰の密度と重質ソーダ灰の密度との中間の自由流動密度を有しており、前記の特殊な炭酸ナトリウムの自由流動密度は、ISO 903標準に従って測定して、一般的には0.65 kg/dm³ ~ 0.80 kg/dm³、多くの場合0.65 kg/dm³ ~ 0.75 kg/dm³、典型的には約0.70 kg/dm³である。

50

それらは、SOLVAY（登録商標）プロセスによって得られた軽質炭酸ナトリウムを水の中に再溶解させ、 CO_2 を添加することによって重炭酸ナトリウム（ NaHCO_3 ）を再沈殿させ、沈殿物を（典型的には遠心分離法によって）単離し、単離した沈殿物を焼成して炭酸ナトリウムを形成させ、適切なサイズのメッシュを有する篩を通してそうして形成された炭酸ナトリウムを篩別して、前記の特殊な炭酸ナトリウムを形成させることによって、得ることができる。

【0118】

SOLVAY SAによって商品化されている、SODASOLVAY（登録商標）IPH炭酸ナトリウムは、一般的には、適切な粒径分布の要件を備えたそのような特殊な炭酸ナトリウムの一例である。

10

【0119】

本願出願人がさらに見出したところでは、炭酸ナトリウムの中にカルシウムが存在すると、PAEKの特定の性質、たとえばそれらの最終的な金属含量に影響する。具体的には、炭酸ナトリウムを発生源とするカルシウムは、PAEKの中で、 CaF_2 として固定化されることが見出された。したがって、本発明による炭酸ナトリウムでは、 CaO で表したカルシウム重量含量が、通常は多くとも450ppm、好ましくは多くとも150ppm、より好ましくは多くとも100ppm、さらにより好ましくは多くとも75ppmである。これを考慮に入れると、SODASOLVAY（登録商標）Lを使用するのが特に魅力的であるが、その理由は、それが典型的には、 CaO で表して、約35～約60ppmのカルシウムしか含んでいないからである。その一方で、SODASOLVAY（登録商標）IPH炭酸ナトリウムには、典型的には、 CaO で表して、約170ppmのカルシウムを含んでいる。

20

【0120】

上述のような軽質炭酸ナトリウムを商業的に製造するための方法に戻ると、特定の好ましい実施形態には、以下の情報の少なくとも一つを、各種の形態および各種の手段によって公表するか、および/または少なくとも1社の顧客に対して、機密保持義務の有無にかかわらず、提供することが含まれる：

- 軽質炭酸ナトリウムが、 CaO で表したカルシウム重量含量についての次の販売規格に適合しているという、明確な情報：

CaO 含量 $Q_{\text{max}, 7}$ ppm (S7)

30

[ここで、 $Q_{\text{max}, 7}$ は、150ppm以下の任意の整数であってよい]；

- 軽質炭酸ナトリウムが販売規格(S7)に適合することを、それから導き出すことが可能な情報(I7)；

- 軽質炭酸ナトリウムの、 CaO で表したカルシウム含量が、次の典型的な分析値を有しているという、明確な情報：

CaO 含量 $Q_{\text{max}, 8}$ ppm (S8)

[ここで、 $Q_{\text{max}, 8}$ は、100ppm以下の任意の整数であってよい]；

- 軽質炭酸ナトリウムが典型的な分析値(S8)を有していることを、それから導き出すことが可能な情報(I8)；

- それらの各種組合せ。

40

【0121】

$Q_{\text{max}, 7}$ は、好ましくは、多くとも100ppmであり；より好ましくは、それは多くとも75ppmである。

【0122】

$Q_{\text{max}, 8}$ は、好ましくは、多くとも75ppmであり；より好ましくは、それは多くとも60ppmである。

【0123】

軽質炭酸ナトリウムが、販売規格(S7)および(存在するとして)典型値(S8)に適合するという情報は、暗示的にまたは本来的に、それぞれ情報(I7)および(I8)の中に含まれていてもよい。特定の実施形態においては、軽質炭酸ナトリウムが、販売規

50

格 (S 7) および (存在するとして) 典型値 (S 8) に適合するという情報は、それぞれ情報 (I 7) および (I 8) から、直接的かつ明白に導き出すことができる。

【 0 1 2 4 】

それほど重要ではないが、特定のその他の金属たとえば鉄およびマグネシウムの含量もまた、低いレベルに維持するべきである。したがって、本発明による炭酸ナトリウムは、MgOで表して、好ましくは450ppm未満、より好ましくは150ppm未満、さらにより好ましくは75ppm未満のマグネシウムの重量含量を有している。この点に関しても、SODASOLVAY（登録商標）Lを使用するのが特に魅力的であるが、その理由は、それには、MgOで表して、典型的には約20ppm～約65ppmのカルシウムしか含んでいないからである。鉄に関しては、本発明による炭酸ナトリウム中での重量含量は、Fe₂O₃で表して、好ましくは多くとも100ppm、より好ましくは30ppm未満、さらにより好ましくは15ppm未満である。この場合もまた、SODASOLVAY（登録商標）Lが特に魅力的であるが、その理由は、それには、Fe₂O₃で表して、典型的には約3～約10ppmの鉄しか含んでいないからである。

10

【 0 1 2 5 】

上述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かつ驚くべきメリットは、それによって、PAEKの製造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。炭酸カリウム以外的高级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。

20

【 0 1 2 6 】

したがって、K/Naのモル比は、多くとも0.050mol-K/mol-Na、好ましくは多くとも0.020mol-K/mol-Na、より好ましくは多くとも0.010mol-K/mol-Naとすることができる。特に驚くべき特殊な実施形態においては、K/Naのモル比が0に等しい（すなわち、求核的置換反応が、炭酸カリウムが不在でも起きている）。前記の特殊な実施形態は、PAEKがPEKポリマーである場合、特にそれはPEKホモポリマー（後に定義する）である場合には、通常好ましい。多くの場合好ましく、特にPAEKがPEEKポリマーたとえばPEEKホモポリマーであるようなまた別な実施形態においては、K/Naのモル比は、（たとえば、先に特定された上限に従った）低レベルで維持されてはいるものの、0を超える、好ましくは少なくとも0.001mol-K/mol-Na、より好ましくは少なくとも0.002mol-K/mol-Na、さらにより好ましくは少なくとも0.003mol-K/mol-Naである。

30

【 0 1 2 7 】

より一般的には、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とすることができる。特に驚くべき特殊な実施形態においては、A/Naのモル比が0に等しい（すなわち、求核的置換反応が、炭酸カリウムが不在でも起きている）。前記の特殊な実施形態は、PAEKがPEKポリマーである場合、特にそれはPEKホモポリマー（後に定義する）である場合には、通常好ましい。多くの場合好ましく、特にPAEKがPEEKポリマーたとえばPEEKホモポリマーであるようなまた別な実施形態においては、A/Naのモル比は、（たとえば、先に特定された上限に従った）低レベルで維持されてはいるものの、0を超える、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。

40

【 0 1 2 8 】

さらに驚くべきことには、本願出願人は、以下のことを見出した：炭酸ナトリウムの粒径分布とは対照的に、（存在するとしても）炭酸カリウムの粒径分布は、重要とはまった

50

く言えないが、ただし、極めて微細に摩砕した炭酸カリウムを使用すると、重合動力学の面においてわずかながらさらなる改良が認められることもある。したがって、本発明に従って P A E K を製造するための方法において使用する場合、適切な炭酸カリウムは、以下の各種の特性またはそれらの各種組合せを含めた粒径分布を有してよい：

- $D_{99.5}$ 1000 μm 、または $D_{99.5}$ 800 μm 、または $D_{99.5}$ 600 μm 、または $D_{99.5}$ 400 μm 、または $D_{99.5}$ 200 μm 、または $D_{99.5}$ 100 μm 、または $D_{99.5}$ 45 μm 、または $D_{99.5}$ 30 μm 、または $D_{99.5}$ 15 μm など。

- $D_{99.5}$ 5 μm 、または $D_{99.5}$ 10 μm 、または $D_{99.5}$ 15 μm 、または $D_{99.5}$ 30 μm 、または $D_{99.5}$ 45 μm 、または $D_{99.5}$ 100 μm など。 10

- D_{90} 1000 μm 、または D_{90} 800 μm 、または D_{90} 600 μm 、または D_{90} 400 μm 、または D_{90} 200 μm 、または D_{90} 100 μm 、または D_{90} 45 μm 、または D_{90} 30 μm 、または D_{90} 15 μm 、または D_{90} 10 μm など。

- D_{90} 2 μm 、 D_{90} 5 μm 、または D_{90} 10 μm 、または D_{90} 15 μm 、または D_{90} 30 μm 、または D_{90} 45 μm 、または D_{90} 100 μm など。

【0129】

炭酸カリウムの $D_{99.5}$ における上限、 $D_{99.5}$ における下限、 D_{90} における上限、および D_{90} における下限に関連して上に挙げた限度はいずれも、相互に組み合わせ、適切な炭酸カリウムとすることができる。そのような組合せとしてはたとえば以下のものが挙げられる（これらに限定される訳ではない）：

- D_{90} 2.5 μm および $D_{99.5}$ 45 μm 、ならびに
- D_{90} 10 μm および $D_{99.5}$ 200 μm 。
- D_{90} 2.5 μm および $D_{99.5}$ 25 μm 、ならびに
- D_{90} 10 μm および D_{90} 100 μm 。

【0130】

本明細書で使用するとき「ポリ（アリールエーテルケトン）」（P A E K）という用語には、繰返し単位の 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返し単位（R 1）であるような、各種のポリマーが含まれる。

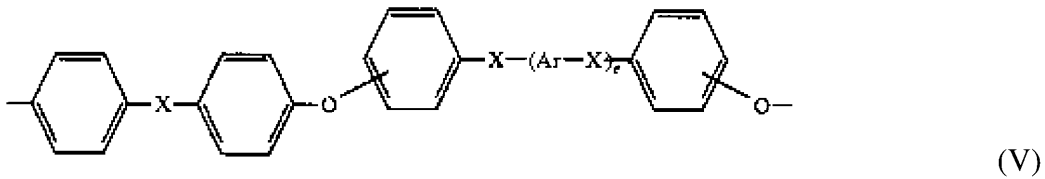
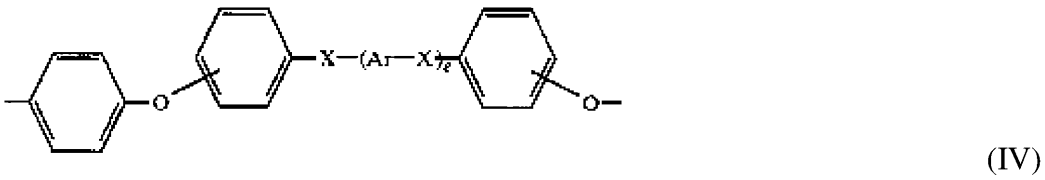
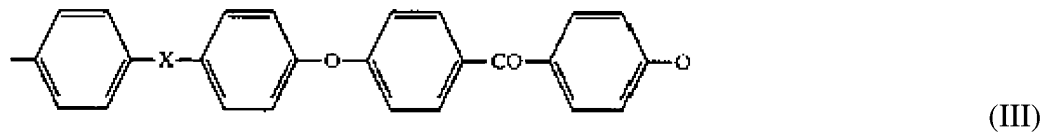
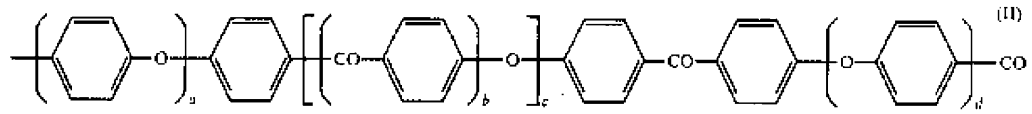
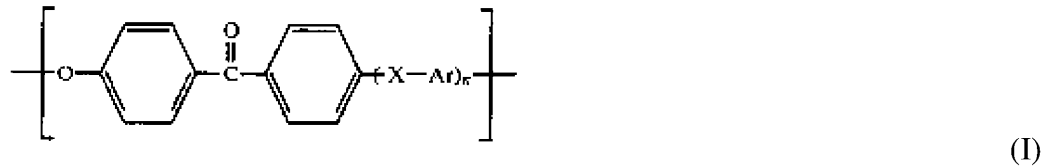
【0131】

好ましくは、繰返し単位（R 1）以下のものから選択される。

20

30

【化 2】



[式中、

Ar は独立して、フェニレン、ピ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。]

【 0 1 3 2 】

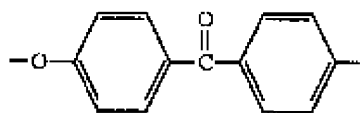
より好ましくは、繰り返し単位 (R 1) は以下のものから選択される。

10

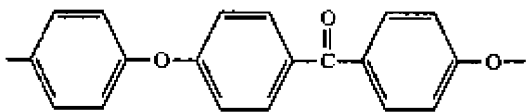
20

30

【化 3】

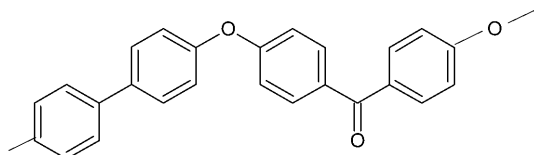


(VI)

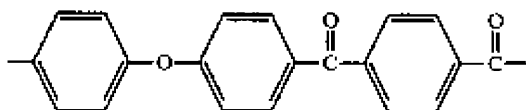


(VII)

10

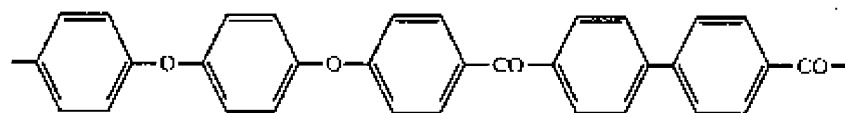


(VIII)



(IX)

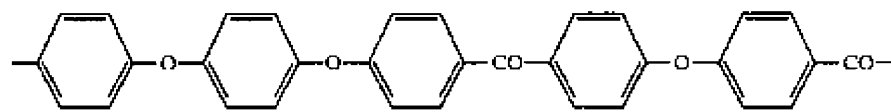
20



(X)



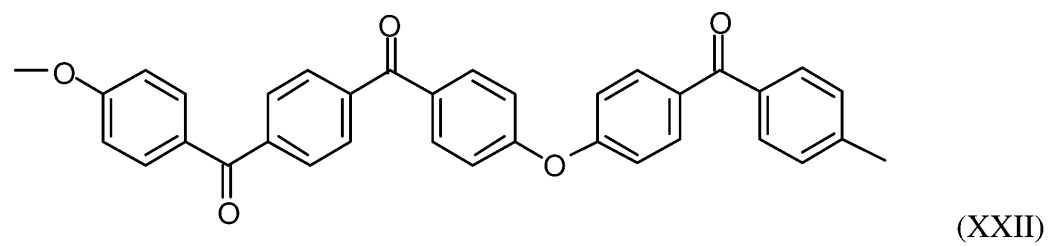
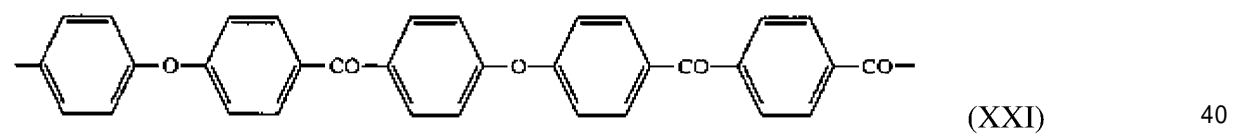
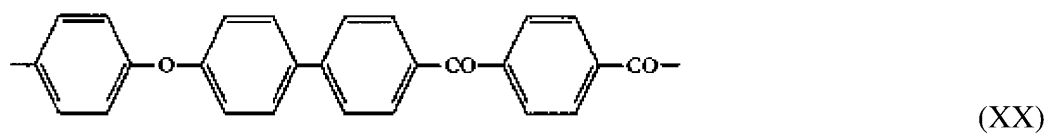
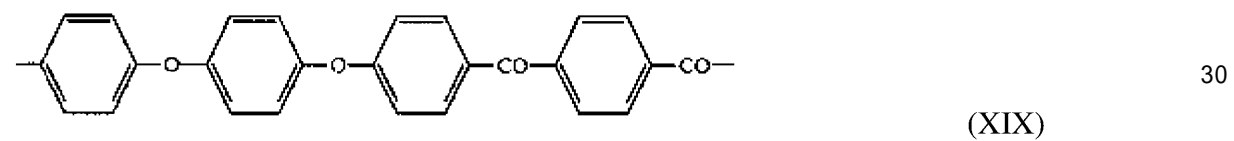
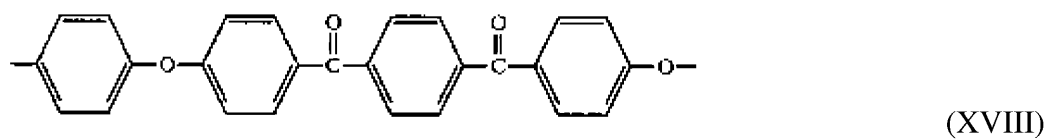
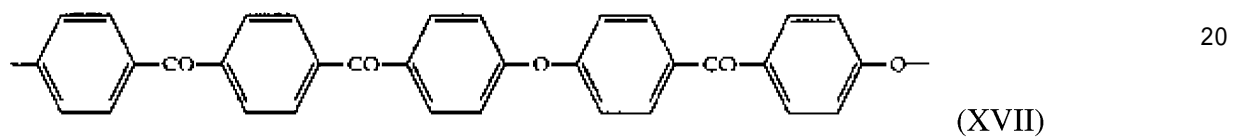
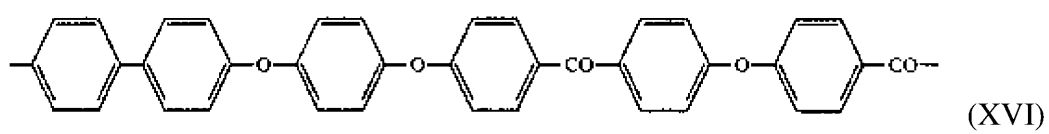
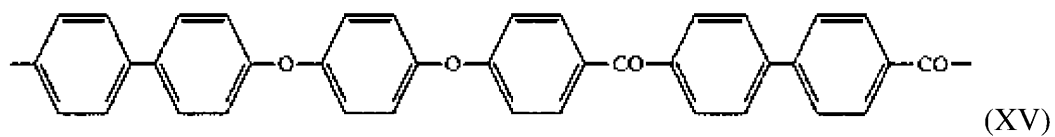
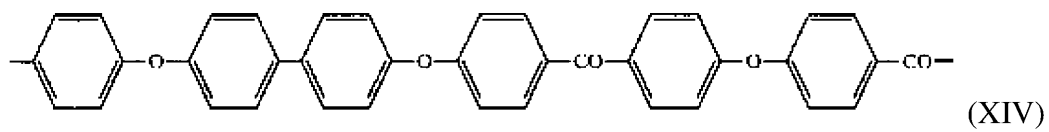
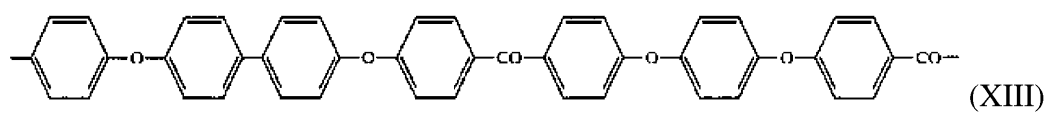
(XI)



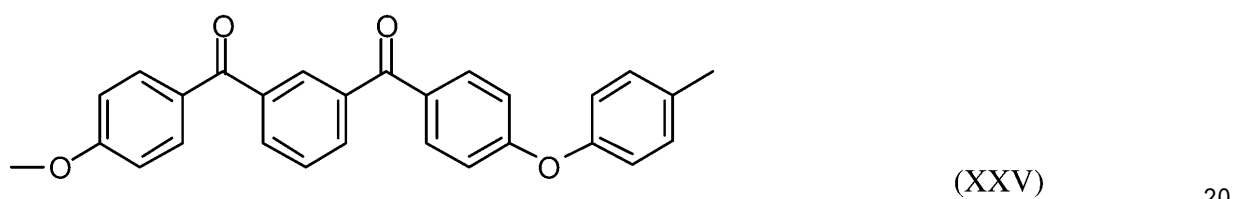
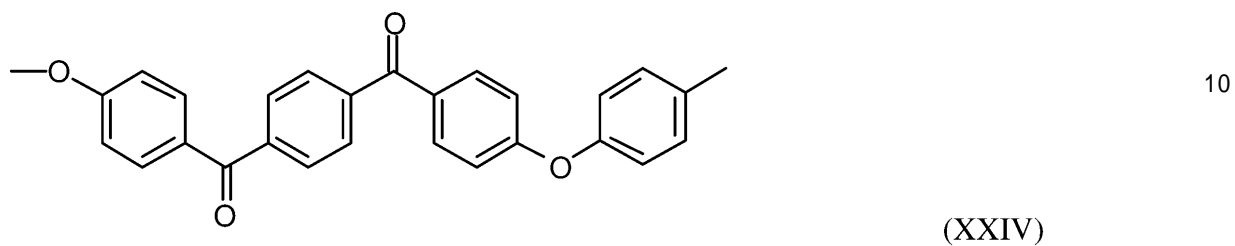
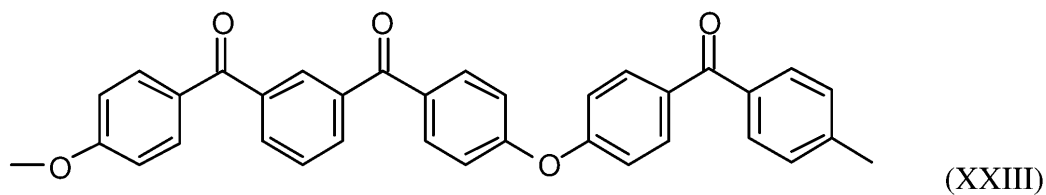
(XII)

30

【化 4】



【化 5】



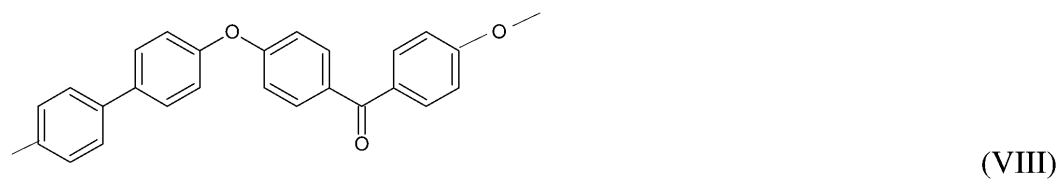
【 0 1 3 3 】

さらにより好ましくは、繰返し (R 1) は以下のものから選択される。

【化 6】



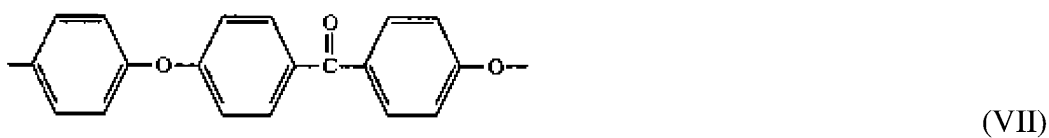
および



【 0 1 3 4 】

最も好ましくは、繰返し単位 (R 1) は次式のものである。

【化 7】



【 0 1 3 5 】

P E E K ポリマーは、繰返し単位の 5 0 重量%を超えるものが、式 (V I I) の繰返し単位 (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、繰

り返し単位の50重量%を超えるものが、式(VI)の繰り返し単位(R1)である各種ポリマーを表すことを意図している。

【0136】

PEEKホモポリマーは、実質的に全部(全部ではないとしても)の繰り返し単位が、式(VII)の繰り返し単位(R1)である各種のポリマーを表すことを意図している。

PEKホモポリマーは、実質的に全部(全部ではないとしても)の繰り返し単位が、式(VI)の繰り返し単位(R1)である各種のポリマーを表すことを意図している。

【0137】

ポリ(アリアルエーテルケトン)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(アリアルエーテルケトン)がコポリマーである場合には、それには主として、(i)式(VI)~(XXV)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(R1)、または(ii)式(VI)~(XXV)の1種または複数の繰り返し単位(R1)および繰り返し単位(R1)とは異なる繰り返し単位(R1*)を含む。

【0138】

ポリ(アリアルエーテルケトン)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(R1)である。さらにより好ましくは、ポリ(アリアルエーテルケトン)の実質的に全部の繰り返し単位が繰り返し単位(R1)である。最も好ましくは、ポリ(アリアルエーテルケトン)の全部の繰り返し単位が繰り返し単位(R1)である。

【0139】

先にも述べたように、PAEKは一般的には、芳香族求核的置換反応によって製造される。一つの好ましい実施形態においては、本発明による方法において、ヒドロキノン、ビスフェノールおよびそれらの混合物からなる群より選択することが可能な芳香族ジオールを、本明細書に記載したような粒径の炭酸ナトリウムを用いて脱プロトン化させ、次いで得られたフェノキシドを、求核的置換反応によって、たとえばジハロベンゾフェノンと反応させてもよい。特に、水と共に共沸混合物を形成する共溶媒を存在させずに、本発明の炭酸ナトリウムを場合によっては他の塩基たとえば炭酸カリウムとの混合物の形で使用した、そのような求核的置換反応法によって製造した半晶質PAEKは、本発明の一部を構成しており、それらの製造方法もまた同様である。

【0140】

本発明の炭酸ナトリウムを使用して本発明に従って製造したPAEKは、有利なことには、次のような色特性を有している：

- 粉体の色の $L^* > 85$ 、好ましくは $L^* > 86$ 、より好ましくは $L^* > 87$ ；
- 粉体の色の a^* は、 $-1 \sim -2$ の範囲、好ましくは $-1 < a^* < -2$ 、より好ましくは $-0.5 < a^* < -1.5$ 、最も好ましくは、 a^* が $0.0 \sim 1.0$ の範囲であり；
- 粉体の色の b^* は、 $2 \sim 18$ 、より好ましくは $4 \sim 16$ であるが、

ここで粉体の色は、CIE Lab標準を使用して、摩砕したポリマーについて、以下のようにして測定する：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'Éclairage)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。

【0141】

所定の粒径(摩砕ポリマーの D_{50} が $200 \sim 500 \mu m$)の粉体の色は、ASTM E308-06に従い、10度の角度で照明源としてCool White Fluor

esecntを使用して測定する(1964 CIE)。測定はすべて、Gretag Macbeth Color Eye Ci5 Spectrophotometer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10nm、スペクトル範囲360nm~750nmであった。粉体は、測色計の石英セルの中に入れた。角度を変えて10点の読み取りを行い、平均値を採用する。バンドパス補正は適用しなかった。

【0142】

先に説明したように、本発明は、水と共に共沸混合物を形成する共溶媒の不在下においてPAEKを合成し、それによって、p-キシレンのような残留薬剤が10ppm以下、好ましくは残留薬剤が5ppm以下のPAEKを製造し、最も好ましくはPAEKが残留薬剤をまったく含まないようにすることができる。残留薬剤は、たとえばPAEKのアセトン抽出物のガスクロマトグラフィーによって測定することができるが、これについては実施例で説明する。さらに、好ましい実施形態においては、本発明の炭酸ナトリウムを用いて製造したPAEKが、濃硫酸中25℃で1(重量/容積)%の濃度で測定した還元粘度(RV)値が、0.70dL/g以上、たとえば1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7dL/gなどのRVとなるのが好ましく、RVの好ましい範囲は、0.70~2.0dL/gである。

【0143】

本発明による方法によって製造したPAEKは、添加剤を添加しなくても、各種の物品に成形することができる。別な方法として、成形して物品とする前に、広く各種の添加剤、特にPAEK組成物を製造するために一般的に使用されるそれらすべての成分とそれを混合しておくことができるが、そのような添加剤としては、たとえば以下のようなものが挙げられる：補強剤たとえばガラス繊維および炭素繊維、潤滑剤および/または抗摩耗剤たとえばポリテトラフルオロエチレン、熱安定剤、静電防止剤、増量剤、有機および/または無機顔料たとえばTiO₂、カーボンブラック、酸捕捉剤たとえばMgO、安定剤(たとえば、金属酸化物および硫化物、たとえば酸化亜鉛および硫化亜鉛)、抗酸化剤、難燃化剤、煙抑制剤、ならびに粒状充填剤および成核剤たとえばタルク、マイカ、二酸化チタン、カオリンなど。このようにして、本発明のまた別な目的は、上述の方法によって製造したPAEKと少なくとも1種の他の成分とを含む組成物を提供することであり、本発明のさらに別な目的は、上述の方法により製造したPAEK、または上述のような組成物を含む成形物品を提供することである。これに関連して、本発明による成形物品としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定される訳ではない：

- 半導体産業において使用することが可能な成形物、たとえばウェハー管理、試験ソケット、ICトレイ、および半導体部品；
- 自動車分野で使用することが可能な成形物品、たとえば燃料チューブおよび静電塗装；
- 摩擦、摩耗部品、たとえばベアリング；
- 医療用部品、たとえばカテーテル、インプラント、および整形外科用器具。

【0144】

以下において、実施例を参照しながら本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。

【0145】

実施例

機械的篩別によるNa₂CO₃の粒径分布(PSD)の測定

分析は、一連の重ね合わせた篩の上で、各種の画分を機械的に分離することに基づいている。それぞれの篩の内容物を秤量し、試料の全量に対する集めた試料の割合を報告する。

【0146】

装置：

- 組み合わされた運動を水平面で伝達することができ、重ね合わされたふるいのパイ
ルに対して縦軸に沿って衝撃を与える、機械的ふるい分け装置（使用される装置：水平回
転数 278 回転 / 分および 150 タップ / 分を有する、RO-TAP RX-29 モデル
または同等品）

- NF ISO 3310-1 標準に準拠し、かつ標準粉末を用いて一定間隔でチェッ
クされる、直径 200 mm を有する、一連の円形ふるい、スクエアメッシュ、メタルマウ
ンティングを有するワイヤステンレス鋼。

メッシュの目の開き（ μm のサイズ）の大きい順：1000 μm 、500 μm 、250
 μm 、180 μm 、125 μm 、90 μm 、63 μm および 45 μm で重ね合わされたふ
るい。

10

- 化学てんびん、精度 0.01 g。

【0147】

方法：

- 試料：粉末 70 g を 0.01 g まで計量する。
- ふるいのパイル上の試料を装置に移し、装置に位置付ける。
- 15 分間ふるいにかける。
- 各ふるいの内容物を 0.01 g まで計量する。

【0148】

計算：

各ふるい上に保持された試料の重量％を計算する。

20

各ふるいを通じた重量％を表し、累加する。

図式的補間法によって、累積重量パーセンテージ 90 % および 99.5 % に相当するメ
ッシュの目開きを決定する（ D_{90} 、 $D_{99.5}$ ）。

【0149】

RV 測定条件：

濃硫酸（1 重量％ / vol）中で 25 にて ASTM D2857-95（2007）
に従って、還元粘度（RV）を測定した。粘度計管は number 50 Cannon
Fenske であった。使用された溶液は、濃硫酸（95 ~ 98 %，密度 = 1.84）1
00 ml \pm 0.3 ml に樹脂 1.0000 \pm 0.0004 g を溶解することによって調製
した。溶解を促進するために、粉碎された粉末（およその平均粒径 200 ~ 600 μm ）
を用いた。試料は室温で溶解した（加熱なし）。

30

【0150】

使用前に、溶液をガラスフリット（中程度の多孔度）で濾過した。

【数 4】

$$RV = \frac{t_{\text{溶液}} - t_{\text{溶媒}}}{t_{\text{溶媒}} * C}$$

40

（式中、 $t_{\text{溶液}}$ および $t_{\text{溶媒}}$ はそれぞれ、溶液およびブランク溶媒について測定された
流出時間である）

として、RV を計算した。

50

【0151】

濃硫酸中ではポリマーのスルホン化が起きる可能性があるため、溶液の流出時間は、溶液を製造してから3時間以内に測定しなければならない。少なくとも3回の測定の平均値を、流出時間として用いた。これらの条件下においては、流出時間を200秒より長くするべきであって、運動エネルギーの補正は適用しなかった。

【0152】

GCによるPAEK中の残留p-キシレンの測定

摩砕したポリマー(0.6g)を、20mLのバイアル中でアセトン(5mL)を用い、2時間振盪させることによって、抽出した。アセトン抽出物を遠心分離にかけ、GCにより以下の条件下で分析した。

【0153】

GC装置および条件

HP5890またはAgilent 6890 Gas Chromatograph (オートサンプラーおよびChemistationソフトウェア付き)。

カラム: HP-5、15m、0.25mm ID、膜厚0.25μmのdf

オープン温度プログラム: 初期温度120 で1分間保持、プログラム速度30 /分、325 まで、325 で1分間保持。

注入量: 1.0 μL

検出器温度: 300

スプリット比: 80:1

p-キシレンは、典型的には1.4分の保持時間であり、濃度は、市販のp-キシレンの外部標準を用いて測定した。濃度は、p-キシレン重量/(ポリマー+不純物)全重量で表す。

【0154】

同じ方法を使用して、その他の一般的な共溶媒(クロロベンゼン、トルエンなど)も分析することができる。市販の標準品を使用することによって、保持時間および応答因子を求めることが可能である。

【0155】

Na₂CO₃中の、Ca、MgおよびFe含量の測定

4.53gの無水Na₂CO₃を、プラスチックビーカーの中に入れた。16mLの6NのHCl(超高純度の12NのHCl(Merck 317))をMilli-Q水で希釈して得たもの、比抵抗18M・cm)および33mLのMilli-Q水。Caの濃度は、外部標準を使用し、ICP-AESにより、317.933nmで測定した。Mgの濃度は、外部標準を使用し、ICP-AESにより、280.270nmで測定した。Feの濃度は、外部標準を使用し、ICP-AESにより、238.204nmで測定した。標準溶液は、100g/LのNaCl水溶液(Milli-Q水および超高純度NaCl(Merck 6406))を用いて製造したもの)の中で、市販の標準品を希釈することにより製造した(Ca: 1.000g/L、CHEMILAB: CL01.0311.0500HIQU、Mg: 1.000g/L、CHEMILAB: CL01.1301.0500HIQU、Fe: 1.000g/L、CHEMILAB: CL01.0901.0500HIQU)。

【0156】

一般的手順実施例1~9(0.05mol-K/mol-Na):

スターラー、N₂吹込み管、反応媒体中に浸漬させた熱電対を付けた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の四口反応フラスコの中に、以下のものを導入した: 175.00gのジフェニルスルホン[実施形態(E)の不純物限度すべてに適合しているもの]、28.0000gのp-ヒドロキノン、57.1200g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の量で含むもの)、26.7700g(0

10

20

30

40

50

、 2.53 mol) の後述の表 1 に詳述したような特徴を有する乾燥 Na_2CO_3 、および 1.8000 g (0.013 mol) の後述の表 2 に詳述したような技術的特徴を有する乾燥 K_2CO_3 。フラスコの内容物を真空下で脱気してから、Firestone バルブを使用して窒素で充填することを 4 回繰り返し、次いで窒素パージ (30 mL/分) 下に置いた。反応混合物を徐々に加熱して 200°C とし (加熱時間: 1 時間)、 200°C で 30 分間保持してから、加熱して 250°C とし、 250°C で 30 分間保持し、次いで加熱して 310°C とし、反応混合物の粘度で測定して $RV > 0.70$ に達するか、あるいは 3 時間に達するかのいずれかの、短い方の時間までこの温度で保持した。停止反応は、 1.4200 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 の量で含むもの) および 2.2100 g の LiCl を反応混合物に添加し、混合物を 310°C でさらに 30 分間保持することにより実施した。次いで、反応器の内容物を、反応器からステンレス鋼パンの中に注いで冷却させた。固形物を破碎し、 2 mm の金網を通過させた Brinkman グライNDER で摩砕した。混合物からアセトンおよび水を用いて、ジフェニルスルホンおよび塩を抽出した。次いで、真空下 120°C で 12 時間かけてポリマーを乾燥させた。

【0157】

還元粘度 (RV) は、濃硫酸中 1 重量 / 容積 %、 25°C で測定した。高分子量の目標値は、 0.70 dL/g の RV に設定した。 0.70 dL/g よりも高い RV 値が達成できた場合、その反応は成功したと見なした。

【0158】

実施例 1 ~ 5 は、比較のためであり、実施例 6 ~ 9 は本発明実施例である。

【0159】

実施例 10: $0.02 \text{ mol} - \text{K} / \text{mol} - \text{Na}$ の場合

127.82 g のジフェニルスルホン [実施形態 (E) の不純物限度すべてに適合しているもの]、 56.9570 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 の量で含むもの)、 28.5983 g の p - ヒドロキノン、 27.5570 g (0.260 mol) の後述の表 1 に詳述したような特徴を有する乾燥 Na_2CO_3 、および 0.7180 g (0.052 mol) の後述の表 2 に詳述したような特徴を有する乾燥 K_2CO_3 を、窒素下 150°C で混合した。反応混合物を徐々に加熱して 200°C とし (加熱時間: 1 時間)、 200°C で 30 分間保持し、次いで加熱して 250°C とし、 250°C で 30 分間保持し、加熱して 310°C とし、この温度で 30 分間保持した。停止キャッピングは、 1.4150 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 の量で含むもの) を添加することにより実施し、65 分後に、 1.8720 g の LiCl を反応混合物に添加し、混合物を 310°C でさらに 30 分間保持した。次いで、反応器の内容物を、反応器からステンレス鋼パンの中に注いで冷却させた。固形物を破碎し、 2 mm の金網を通過させた Brinkman グライNDER で摩砕した。混合物からアセトンおよび水を用いて、ジフェニルスルホンおよび塩を抽出した。次いで、真空下 120°C で 12 時間かけてポリマーを乾燥させた。

【0160】

還元粘度 (RV) は、濃硫酸中 1 重量 / 容積 %、 25°C で測定した。高分子量の目標値は、 0.70 dL/g の RV に設定した。 0.70 dL/g よりも高い RV 値が達成できた場合、その反応は成功したと見なした。

【0161】

実施例 10 は本発明による実施例である。

【0162】

実施例 11 ~ 16: $0.005 \text{ mol} - \text{K} / \text{mol} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ の場合

スターラー、 N_2 吹込み管、反応媒体中に浸漬させた熱電対を付けた Claissen ア

10

20

30

40

50

ダブター、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の四口反応フラスコの中に、以下のものを導入した：127.82gのジフェニルスルホン〔実施形態(E)の不純物限度すべてに適合しているもの〕、28.5983gのp-ヒドロキノン(乾燥ベース)、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の量で含むもの)。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_2 含量10ppm未満)を充填した。操作を2回繰り返した。次いで反応混合物を、一定の窒素パージ下(60mL/分)に置いた。反応混合物を徐々に冷却して150℃とした。150℃で、28.4259g(0.268mol)の後述の表1に詳述したような特徴を有する乾燥 Na_2CO_3 、および0.1800g(0.0013mol)の後述の表2に詳述したような特徴を有する乾燥 K_2CO_3 を、粉体ディスペンサーを介して、反応混合物に30分かけて添加した。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、6.8203g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)を反応混合物に添加した。5分後に、反応混合物に0.4420gの塩化リチウムを添加した。10分間後に、さらに2.2734gの4,4'-ジフルオロベンゾフェノンを反応器に添加し、反応混合物をその温度に15分間保持した。次いで、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。固形物を破碎し、アトリションミルの中で摩砕し、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、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、66.95gの白色の粉体が得られた。

【0163】

還元粘度(RV)は、濃硫酸中1重量/容積%、25℃で測定した。高分子量の目標値は、0.70dL/gのRVに設定した。0.70dL/gよりも高いRV値が達成できた場合、その反応は成功したと見なした。

【0164】

実施例11および12は、比較のためであり、実施例13~16は本発明による実施例である。

【0165】

粒径 D_{xx} に特定の数値が与えられている場合には、試料の中に含まれる粒子のxx%が、示されたサイズ以下であることを意味している。

【0166】

10

20

30

表 1:実施例において使用された粒子状 Na_2CO_3 の説明

実施例	使用された粒子状 Na_2CO_3 の説明
1~3	Aldrich, ACS 試薬, 99.95~100.05%, Na_2CO_3 , $D_{99.5}$:900 μm , D_{90} :700 μm , D_{50} :258 μm (機械的篩別法により測定)
4	実施例 1~3 で使用した, Aldrich, ACS 試薬, 99.95~100.05%, Na_2CO_3 の画分で, 250 μm 篩の上に残ったもの;実施例 4 の Na_2CO_3 では, $D_{99.5}$:900 μm , D_{90} :820 μm , D_{50} :395 μm である(機械的篩別法により測定)
5	実施例 7, 8, 10 および 13~16 の SODASOLVAY [®] L 炭酸ナトリウム、微粉砕物;そのように摩砕された Na_2CO_3 では, $D_{99.5}$, D_{90} , および D_{50} が 50 μm 未満である。
6	実施例 1~3 で使用した, Aldrich, ACS 試薬, 99.95~100.05%, Na_2CO_3 の画分で, 250 μm 篩を通して篩別したもの;実施例 6 の Na_2CO_3 では, $D_{99.5}$:249 μm , D_{90} :219 μm , D_{50} :141 μm である(機械的篩別法により測定)
7, 8, 10 および 13~16	SOLVAY SA(Dombasle プラント)から市販されている SODASOLVAY [®] L 軽質ソーダ灰の選択されたロット, $D_{99.5}$:335 μm , D_{90} :135 μm , D_{50} :43 μm (機械的篩別法により測定);27ppm の Ca, 13ppm の Mg, および 4ppm の Fe を含む(量はすべて金属として表したもの)
9	SOLVAY SA(Dombasle プラント)から市販されている SODASOLVAY [®] IPH 医薬品グレード Na_2CO_3 , $D_{99.5}$:180 μm , D_{90} :137 μm , D_{50} :98 μm ; 119ppm の Ca, 13ppm の Mg, および 1ppm 未満の Fe_2O_3 を含む(量はすべて金属として表したもの)
11	実施例 1~3 で使用した, Aldrich, ACS 試薬, 99.95~100.05%, Na_2CO_3 の画分で, 500 μm 篩を通して篩別したもの;実施例 11 の Na_2CO_3 では, $D_{99.5}$:579 μm , D_{90} :462 μm , D_{50} :298 μm である(機械的篩別法により測定)
12	実施例 1~3 で使用した, Aldrich, ACS 試薬, 99.95~100.05%, Na_2CO_3 の画分で, 425 μm 篩を通して篩別したもの;実施例 12 の Na_2CO_3 では, $D_{99.5}$:498 μm , D_{90} :445 μm , D_{50} :239 μm である(機械的篩別法により測定)

10

20

【 0 1 6 7 】

表 2:実施例において使用された粒子状 K_2CO_3 の説明

実施例	使用された粒子状 K_2CO_3 の説明
1~13	Armand Products Company から市販されている、「超微細ガラスグレード」EF-90 K_2CO_3 , $D_{99.5}$:75 μm , D_{90} :28 μm , D_{50} :14 μm (Microtrac [®] S3500 分析計(ドライモード, 55psi 窒素)を使用した動的光散乱法により測定)
14	Armand Products Company から市販されている、摩砕 EF-80 K_2CO_3 グレード, $D_{99.5}$:194 μm , D_{90} :84 μm , D_{50} :19 μm (Microtrac [®] S3500 分析計(ドライモード, 55psi 窒素)を使用した動的光散乱法により測定)
15	Aldrich K_2CO_3 , ACS グレード, $D_{99.5}$:475 μm , D_{90} :388 μm , D_{50} :300 μm (Microtrac [®] S3500 分析計(ドライモード, 55psi 窒素)を使用した動的光散乱法により測定)
16	Aldrich K_2CO_3 , 試薬グレード, 粉体-325 メッシュ, $D_{99.5}$:65 μm , D_{90} :42 μm , D_{50} :12 μm (Microtrac [®] S3500 分析計(ドライモード, 55psi 窒素)を使用した動的光散乱法により測定)

40

【 0 1 6 8 】

表 3 に、例に挙げたプロセスの特定の重要な技術的特徴、および形成された P E E K の R V をまとめた。

【 0 1 6 9 】

表 3:例に挙げたプロセスの技術的特徴、および PEEK の RV

実施例	水との共沸混合物を形成する共溶媒	K/Na (mol/mol)	Na ₂ CO ₃ D _{99.5} (μm)	Na ₂ CO ₃ D ₉₀ (μm)	Na ₂ CO ₃ D ₅₀ (μm)	RV (dl/g)
C1	p-キシレン	0.05	900	700	258	0.94
C2	p-キシレン	0.05	900	700	258	0.91
C3	-	0.05	900	700	258	0.48
C4	-	0.05	900	820	395	0.38
C5	-	0.05	<45	<45	<45	2.36
6	-	0.05	249	219	141	0.82
7	-	0.05	335	135	43	1.60
8	-	0.05	335	135	43	1.86
9	-	0.05	180	137	98	1.08
10	-	0.02	335	135	43	0.99
C11	-	0.005	579	462	298	0.37
C12	-	0.005	498	445	239	0.35
13	-	0.005	335	135	43	0.89
14	-	0.005	335	135	43	1.18
15	-	0.005	335	135	43	1.19
16	-	0.005	335	135	43	1.23

10

20

【 0 1 7 0 】

表 4 に、粉体の色、色特性、残留共溶媒含量、および R V を示す。

【 0 1 7 1 】

表 4:実施例 1~16 に従って調製した PEEK の特性決定

実施例	粉体の色	L*	a*	b*	最終粉体中 [p-キシレン] (ppm)	RV (dl/g)
C1	オフホワイト				>10	0.94
C2	ライトピンク	87.04	2.17	6.95	>10	0.91
C3	オフホワイト				<10	0.48
C4	オフホワイト				<10	0.38
C5	オフホワイト	88.61	0.32	4.78	<10	2.36
6	オフホワイト				<10	0.82
7	ホワイト	91.93	0.44	5.1	<10	1.60
8	オフホワイト	89.15	0.40	5.13	<10	1.86
9	オフホワイト	85.49	0.64	7.54	<10	1.08
10	ホワイト	90.40	0.15	4.92	<10	0.99
C11	オフホワイト				<10	0.37
C12	オフホワイト				<10	0.35
13	ホワイト	85.26	0.43	6.87	<10	0.89
14	ホワイト	88.54	0.22	6.75	<10	1.18
15	ホワイト	88.51	0.23	6.76	<10	1.19
16	ホワイト	89.91	0.24	5.97	<10	1.23

30

40

【 0 1 7 2 】

実施例 C 1 および C 2 から、A l d r i c h、A C S 試薬、99.95 ~ 100.05 %、Na₂CO₃ (粒径の要件を満たしていない) および水と共に共沸混合物を形成する共溶媒を使用すると、高分子量 P E E K を得ることは可能ではあるが、残留 p - キシレン

50

が検出され、また20粉体は、ピンク色となる可能性がある($a^* > 2$)ということがわかる。

【0173】

C3およびC4からは、Aldrich、ACS試薬、99.95~100.05%、 Na_2CO_3 を使用するか、またはそれよりも高いサイズの画分(粒径の要件を満たしていない)を使用し、水と共に共沸混合物を形成する共溶媒を共存させないと、低分子量のものしか得られないということがわかる。

【0174】

C11およびC12からは、Aldrich、ACS試薬、99.95-100.05%、または500 μm もしくは425 μm の篩を用いて篩別した画分(粒径の要件を満たしていない)を使用し、水と共に共沸混合物を形成する共溶媒を共存させないと、低分子量のものしか得られないということがわかる。

【0175】

C5からは、微細に摩砕した軽質ソーダ灰(粒径の要件を満たしていない)を使用し、水と共に共沸混合物を形成する共溶媒を共存させないと、反応を調節することが不可能で、極めて短時間(310で約5分間)の間に極めて高い分子量に達するということがわかる。

【0176】

実施例6(Aldrich、ACS試薬 Na_2CO_3 を使用し、250 μm 篩を通過させたもの、粒径の要件を満たしている)ならびに実施例7および8(市販の非摩砕軽質ソーダ灰のロットを使用、これも粒径の要件を満たしている)からは、反応動力学の良い調節が可能であって、良好な品質(色、p-キシレン)のポリマーが得られるということがわかる。

【0177】

実施例13~16からは、軽質 Na_2CO_3 の、PSDの要件を満たしている、市販の非摩砕軽質ソーダ灰のロットを使用すると、 K_2CO_3 が低レベルでも、高分子量で低着色のPEEKを得ることができるということがわかる。グレードの異なる K_2CO_3 も使用してみたが、同様の結果を示した。

【0178】

本発明の上述の明細書は、当業者がそれを製造および使用することができるように、それを製造および使用する手法および方法を提供する。実施可能要件(enablement)は、特に元の明細書の一部を構成する添付の特許請求の範囲の手段に提供され、そして含む。

【0179】

本明細書で使用される、「からなる群から選択される」、「から選択される」等のフレーズは、指定の材料の混合物を含む。本明細書で使用される、「含有する」等の用語は、別段の指定がない限り、「少なくとも...を含む」を意味する「広い意味の用語」である。「言及される」等のフレーズでは、使用することができ、かつ本発明を特定の材料に限定しない材料の前置き例等が挙げられる。

【0180】

本明細書に記載のすべての参考文献、特許、出願、試験、標準、書類、出版物、小冊子、テキスト、記事は、参照により本明細書に組み込まれる。多くの制限または範囲が指定されている場合、終点が含まれる。また、数字限度内または範囲内のすべての値および部分的範囲は、あたかも明示されているがごとく明確に含まれる。

【0181】

上記の明細書は、当業者が本発明を製造および使用することができるように示されており、特定の用途およびその必要条件と関連して提供されている。好ましい実施形態への種々の変更は、当業者には容易に理解され、本明細書で定義される一般的原理は、本発明の精神および範囲を逸脱することなく、他の実施形態および用途に当てはまる。したがって、本発明は、示される実施形態に限定されることを意図するものではないが、本明細書に

10

20

30

40

50

開示される原理および特徴と一致する最も広い範囲を与えるものである。この点について、本発明内の特定の実施形態は、広く考慮に入れられる、本発明のあらゆる利点を示すものではない。

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)

審査官 井津 健太郎

(56)参考文献 特表2007-506833(JP,A)

特開昭62-197420(JP,A)

特開昭54-090296(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08G 65/00-65/48