(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7003050号
(P7003050)

(45)発行日　令和4年2月10日(2022.2.10)

(24)登録日　令和4年1月5日(2022.1.5)

(51)国際特許分類

C08G 65/46 (2006.01)		C08G	65/46
C08G 65/40 (2006.01)		C08G	65/40

FI

請求項の数　13　（全27頁）

(21)出願番号　特願2018-549512(P2018-549512)
(86)(22)出願日　平成29年3月14日(2017.3.14)
(65)公表番号　特表2019-509386(P2019-509386A)
(43)公表日　平成31年4月4日(2019.4.4)
(86)国際出願番号　PCT/EP2017/055992
(87)国際公開番号　WO2017/162485
(87)国際公開日　平成29年9月28日(2017.9.28)
審査請求日　令和2年3月13日(2020.3.13)
(31)優先権主張番号　16161430.0
(32)優先日　平成28年3月21日(2016.3.21)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
ＢＡＳＦ ＳＥ
ドイツ連邦共和国 ６７０５６ ルードウィッヒスハーフェン カール－ボッシュ－ストラーセ ３８
(74)代理人　100114890
弁理士　アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(74)代理人　100098501
弁理士　森田 拓
(74)代理人　100116403
弁理士　前川 純一
(74)代理人　100135633

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　溶融抽出によるポリアリールエーテルの脱塩

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

軟化温度T_Eを有するポリアリールエーテルの製造方法であって、

Ｉ）成分

（ａ１）少なくとも１種の芳香族ジヒドロキシ化合物、および

（ａ２）２個のハロゲン置換基を有する少なくとも１種の芳香族スルホン化合物

を、炭酸塩化合物（Ｃ）の存在下で、前記ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回る第１の温度$T_{1\text{-}I}$で混合混練機中で反応させることで、該ポリアリールエーテルおよび塩（Ｓ）を含有する塩含有のポリマー（ｓＰ）を得る工程、

ＩＩ）工程Ｉ）で得られた塩含有のポリマー（ｓＰ）を前記混合混練機から動的混合機を備える反応器へと移送する工程、ここで、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、前記ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回る第２の温度$T_{2\text{-}II}$を有し、かつ前記反応器は、前記ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回る第３の温度$T_{3\text{-}II}$を有する抽出剤（Ｅ）を収容し、

ＩＩＩ）前記塩含有のポリマー（ｓＰ）から塩（Ｓ）を、動的混合機を備える前記反応器中で前記抽出剤（Ｅ）により、前記ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回る第４の温度$T_{4\text{-}III}$で抽出することで、前記ポリアリールエーテルを含有する脱塩されたポリマー（ｅＰ）と、前記抽出剤（Ｅ）および塩（Ｓ）を含有する塩含有の抽出剤（ｓＥ）とを得る工程

を含み、前記抽出剤（Ｅ）は、水を含む、製造方法。

【請求項２】
工程ＩＩＩ）における第４の温度$T_{4\text{-}III}$は、１６０℃～３００℃の範囲であることを特徴とする、請求項１記載の方法。
【請求項３】
工程ＩＩ）における抽出剤（Ｅ）の第３の温度$T_{3\text{-}II}$は、１６０℃～３００℃の範囲であることを特徴とする、請求項１または２記載の方法。
【請求項４】
工程ＩＩ）における塩含有のポリマー（ｓＰ）の第２の温度$T_{2\text{-}II}$は、２００℃～４００℃の範囲であることを特徴とする、請求項１から３までのいずれか１項記載の方法。
【請求項５】
工程Ｉ）における第１の温度$T_{1\text{-}I}$は、２００℃～４００℃の範囲であることを特徴とする、請求項１から４までのいずれか１項記載の方法。
【請求項６】
前記ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eは、１５０℃～２３０℃の範囲であることを特徴とする、請求項１から５までのいずれか１項記載の方法。
【請求項７】
前記抽出剤（Ｅ）は、抽出剤（Ｅ）の全質量に対して、少なくとも８０質量％の水を含有するか、少なくとも９０質量の水を含有するか、あるいは水からなることを特徴とする、請求項１から６までのいずれか１項記載の方法。
【請求項８】
工程ＩＩＩ）において得られた脱塩されたポリマー（ｅＰ）が、該脱塩されたポリマー（ｅＰ）の全質量に対して、最大で１５０質量ｐｐｍの塩（Ｓ）を含有することを特徴とする、請求項１から７までのいずれか１項記載の方法。
【請求項９】
前記ポリアリールエーテルは、非晶質であることを特徴とする、請求項１から８までのいずれか１項記載の方法。
【請求項１０】
前記成分（ａ１）は、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、およびビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホンからなる群から選択されることを特徴とする、請求項１から９までのいずれか１項記載の方法。
【請求項１１】
前記成分（ａ２）は、４，４’－ジクロロジフェニルスルホン、４，４’－ジフルオロジフェニルスルホン、４，４’－ジブロモジフェニルスルホン、２，２’－ジクロロジフェニルスルホン、および２，２’－ジフルオロジフェニルスルホンからなる群から選択されることを特徴とする、請求項１から１０までのいずれか１項記載の方法。
【請求項１２】
前記ポリアリールエーテルが、ポリアリールエーテルスルホンであることを特徴とする、請求項１から１１までのいずれか１項記載の方法。
【請求項１３】
前記塩（Ｓ）は、塩化カリウムおよび／または塩化ナトリウムを含有することを特徴とする、請求項１から１２までのいずれか１項記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、成分（ａ１）および（ａ２）を炭酸塩化合物（Ｃ）の存在下で反応させて、ポリアリールエーテルおよび塩（Ｓ）を含有する塩含有のポリマー（ｓＰ）を得ることによる、ポリアリールエーテルの製造方法に関する。該反応に引き続き、塩（Ｓ）を塩含有のポリマー（ｓＰ）から抽出することで、ポリアリールエーテルを含有する脱塩されたポリマー（ｅＰ）が得られる。
【０００２】

ポリアリールエーテル系ポリマーのうちの１つの経済的に特に重要な群は、ポリアリールエーテルスルホンである。ポリアリールエーテル系ポリマーは、高性能熱可塑性樹脂の群に属し、良好な機械的特性および固有の耐炎性のもとで高い熱形状安定性の点で優れている。

【０００３】

ポリアリールエーテル系ポリマーの製造は、長い間知られている。ポリアリールエーテル系ポリマーの製造は、一般に、相応の芳香族ジヒドロキシ化合物と芳香族ジハロゲン化合物との重縮合によって行われ、その際、該重縮合は、非プロトン性極性溶剤中で、塩基としての炭酸カリウムの存在下で行われる。ポリアリールエーテル系ポリマーは、その製造方法においては、ポリアリールエーテル系ポリマーを非プロトン性極性溶剤中に溶解されて含む溶液の形で生ずる。該反応の間に形成されるハロゲン化カリウムは、機械的に、例えば遠心分離または濾過により該溶液から分離され得るので、その溶液、ひいては後に単離されるポリアリールエーテル系ポリマーも、ハロゲン化カリウムをわずかしか含まないか、さもなくば全く含まない。引き続いての非プロトン性極性溶剤からの該ポリアリールエーテル系ポリマーの単離のために、従来技術においては様々な方法が記載されている。

【０００４】

独国特許第１９５７０９１号明細書（ＤＥ１９５７０９１）および欧州特許第０００３６１号明細書（ＥＰ０００３６１）に記載されている、非プロトン性極性溶剤中での重縮合により製造されるポリアリールエーテル系ポリマーの単離方法によれば、該ポリアリールエーテル系ポリマーを非プロトン性極性溶剤中に溶解されて含む溶液が水中に導入され、それにより該ポリアリールエーテル系ポリマーが沈殿する。

【０００５】

独国特許第３６４４４６４号明細書（ＤＥ３６４４４６４）および欧州特許第２３０５７４０号明細書（ＥＰ２３０５７４０）は、同様に非プロトン性極性溶剤中での重縮合によるポリアリールエーテル系ポリマーの製造方法を記載している。引き続き、ポリアリールエーテル系ポリマーを非プロトン性極性溶剤中に溶解されて含む得られた溶液を、水を含有する沈殿浴中に滴下し、こうしてポリアリールエーテル系ポリマーが微粒子形で得られる。

【０００６】

欧州特許第０２９２２１１号明細書（ＥＰ０２９２２１１）は、ビスフェノール、ビスチオフェノールまたはヒドロキシフェニルメルカプタンとジハロベンゾイド化合物とを塩基性アルカリ金属触媒の存在下で接触させ、その反応が溶剤の存在下で行われる、アリールポリエーテルまたはチオエーテルの製造方法を記載している。得られた生成物溶液を水と接触させ、こうして該反応で形成されるアルカリ金属ハロゲン化物が除去される。

【０００７】

米国特許第４，１１３，６９８号明細書（ＵＳ４，１１３，６９８）は、アルカリ金属－ビスフェノレートと少なくとも１種のジハロ化合物および／またはアルカリ金属ハロフェネートとの芳香族溶剤中での求核性重縮合による、ポリエーテルケトンの製造方法を記載している。引き続き、得られた反応混合物は、晶出または沈殿し、最後に粉砕により小さい粒度にされ、水で洗浄される。

【０００８】

国際公開第２０１０／０４６４８２号パンフレット（ＷＯ２０１０／０４６４８２）は、ジフェニルスルホン中でのポリエーテルケトンの製造方法を記載しており、その製造方法により反応混合物が得られ、その反応混合物は、その後に冷却されて、固体となる。次いで、その固体の反応混合物は、粉砕されて、アセトンおよび水で抽出される。

【０００９】

非プロトン性極性溶剤中での重縮合によりポリアリールエーテル系ポリマーを製造する、従来技術に記載される全ての方法は、それらがハロゲン化カリウムをわずかな含量しか有さないという点で共通している。しかし、該非プロトン性極性溶剤は、ポリアリールエーテル系ポリマーから完全に除去され得ない。したがって、これらの非プロトン性極性溶剤

は、上記の方法により得られたポリアリールエーテル系ポリマーから製造される成形部材中にも含まれている。

【００１０】

その非プロトン性極性溶剤は、前記成形部材の使用時に該成形部材から移行し得る。したがって、こうして得られた成形部材は、毒性の観点から害が無いとは言えない。それゆえ、該成形部材は、特に食品用途のためにはしばしば不適である。

【００１１】

ポリアリールエーテル系ポリマー中の非プロトン性極性溶剤の残留含量を避けるために、従来技術においてポリアリールエーテル系ポリマーの製造のために溶融重合法が記載されている。

【００１２】

独国特許第２７４９６４５号明細書（ＤＥ２７４９６４５）は、少なくとも１種のビスフェノールと少なくとも１種のジハロゲンベンゼン化合物との、またはハロゲンフェノールの、無水のアルカリ金属炭酸塩の存在下での溶剤または希釈剤の不存在下における重縮合による、溶融重合法におけるポリアリールエーテルの製造方法を記載している。該反応は、混練機または押出機中で実施される。縮合反応の間に形成される無機成分、例えば塩化ナトリウムまたは塩化カリウムは、溶解に引き続き、濾過、篩別、または抽出をすることにより該ポリアリールエーテルから除去される。

【００１３】

国際公開第２０１４／０３３３２１号パンフレット（ＷＯ２０１４／０３３３２１）は、同様に、ジクロロジフェニルスルホン成分とビスフェノール成分とをアルカリ金属炭酸塩の存在下で溶剤または希釈剤の不存在下に反応させることによる、該反応を混合混練機中で実施する、溶融重合法における芳香族ポリアリールエーテルの製造方法を記載している。こうして得られるポリアリールエーテル系ポリマーは、約２ｍｍの粒度に粉砕され、８０℃で３時間にわたり水で２回洗浄されて、副生成物として形成されたアルカリ金属塩化物が除去される。しかしながら、国際公開第２０１４／０３３３２１号パンフレット（ＷＯ２０１４／０３３３２１）に記載されている方法によって、前記アルカリ金属塩化物のうち８０％しかポリアリールエーテルから除去されない。

【００１４】

溶融重合により製造されるポリアリールエーテル系ポリマーは、非プロトン性極性溶剤の残留含量を有さない。

【００１５】

英国特許第２３７６０１９号明細書（ＧＢ２３７６０１９）は、ポリケトンの精製方法を記載している。その場合に、該ポリケトンは水および抽出剤と接触する。その接触の間に、ポリケトンは粉末、ペレットまたは造粒物の形で存在する。

【００１６】

中国特許第１０２７８６６８１号明細書（ＣＮ１０２７８６６８１）は、ポリマー、好ましくはポリエーテルケトンの精製方法を記載している。該ポリマーは、固体形で粉末として、粒状形で、または円形状において使用される。引き続き、該ポリマーは抽出剤としての水と接触する。

【００１７】

したがって、本発明の基礎となる課題は、ポリアリールエーテルおよび塩（Ｓ）を含有する塩含有のポリマー（ｓＰ）の脱塩のための改善された方法を提供することである。こうして製造された脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、非プロトン性極性溶剤のわずかな残留含量しか有さないか、または残留含量を有してはならず、かつ従来技術の方法により得られたポリアリールエーテル系ポリマーと比較して低減された塩（Ｓ）の残留含量を有するべきである。本発明による方法およびそれにより得られた脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、従来技術に記載される方法および該方法から得られたポリマーの欠点を有さないか、または低減された程度でしか有さないべきである。その場合に、本発明による方法は、簡単に、できる限り間違いを起こさずに、かつ廉価に実施可能であるべきである。

【００１８】
したがって、本発明の基礎となる課題は、ポリアリールエーテルの製造方法を提供することである。こうして製造されたポリアリールエーテルは、従来技術に記載されているようなポリアリールエーテルの欠点を有さないか、または低減された程度でしか有さないべきである。その場合に、本発明による方法は、簡単に、できる限り間違いを起こさずに、かつ廉価に実施可能であるべきである。
【００１９】
前記課題は、本発明によれば、軟化温度T_Eを有するポリアリールエーテルの製造方法であって、
Ｉ）成分
（ａ１）少なくとも１種の芳香族ジヒドロキシ化合物、および
（ａ２）２個のハロゲン置換基を有する少なくとも１種の芳香族スルホン化合物
を、炭酸塩化合物（Ｃ）の存在下で、前記ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回る第１の温度$T_{1\text{-}I}$で混合混練機中で反応させることで、該ポリアリールエーテルおよび塩（Ｓ）を含有する塩含有のポリマー（ｓＰ）を得る工程、
ＩＩ）工程Ｉ）で得られた塩含有のポリマー（ｓＰ）を前記混合混練機から動的混合機を備える反応器へと移送する工程、ここで、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、前記ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回る第２の温度$T_{2\text{-}II}$を有し、かつ前記反応器は、前記ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回る第３の温度$T_{3\text{-}II}$を有する抽出剤（Ｅ）を収容し、
ＩＩＩ）前記塩含有のポリマー（ｓＰ）から塩（Ｓ）を、動的混合機を備える前記反応器中で前記抽出剤（Ｅ）により、前記ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回る第４の温度$T_{4\text{-}III}$で抽出することで、前記ポリアリールエーテルを含有する脱塩されたポリマー（ｅＰ）と、前記抽出剤（Ｅ）および塩（Ｓ）を含有する塩含有の抽出剤（ｓＥ）とを得る工程
を含む、製造方法により解決される。
【００２０】
驚くべきことに、本発明による方法により、従来技術に記載される方法と比較して同じ時間でより多くの塩（Ｓ）を塩含有のポリマー（ｓＰ）から除去することができることが確認された。すなわち、該塩（Ｓ）は、塩含有のポリマー（ｓＰ）からより迅速に除去することができる。驚くべきことに、本発明による方法では、脱塩されたポリマー（ｅＰ）において最大で１５０質量ｐｐｍの塩含量が達成され得る。それにより、脱塩されたポリマー（ｅＰ）の貯蔵安定性は、溶融重合法により製造される従来技術からのポリアリールエーテルに対して明らかに高められる。脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、さらに良好な溶融安定性を有する。したがって、再度の溶融に際して、ポリアリールエーテルは分解もしなければ、ポリアリールエーテルの重合も進行しない。
【００２１】
脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、さらに膜の製造のために使用することができる。
【００２２】
本発明による方法は、溶融重合法により製造された塩含有のポリマー（ｓＰ）の脱塩のためにさらに特に適している。本発明による方法において溶融重合法により製造された塩含有のポリマー（ｓＰ）が使用される場合に、脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、溶剤の残留含量を有さない。したがって、こうして得られた脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、食品用途のために適している成形部材の製造のためにも使用することができる。
【００２３】
以下で、本発明による方法をより詳細に説明する。
【００２４】
ポリアリールエーテルの製造方法
工程Ｉ）
ポリアリールエーテルの製造方法においては、本発明によれば、工程Ｉ）において成分（

ａ１）および（ａ２）は、炭酸塩化合物（Ｃ）の存在下に、前記ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回る第１の温度T_{1-I}で混合混練機において反応される。その場合に、塩含有のポリマー（ｓＰ）が得られる。該塩含有のポリマー（ｓＰ）は、前記ポリアリールエーテルおよび塩（Ｓ）を含有する。成分（ａ１）は、少なくとも１種の芳香族ヒドロキシ化合物である。成分（ａ２）は、２個のハロゲン置換基を有する少なくとも１種の芳香族スルホン化合物である。

【００２５】

「炭酸塩化合物（Ｃ）」は、本発明の範囲においては、ちょうど１種の炭酸塩化合物（Ｃ）を意味するだけでなく、２種以上の炭酸塩化合物（Ｃ）からなる混合物も意味する。

【００２６】

成分（ａ１）および（ａ２）の炭酸塩化合物（Ｃ）の存在下での反応は、当業者に公知のあらゆる方法により行われ得る。該反応は、少なくとも１種の溶剤および／または希釈剤の存在下で行われ得る。同様に、該反応は、溶剤および／または希釈剤の不存在下でも可能である。溶剤および／または希釈剤の不存在下での反応が有利である。

【００２７】

したがってまた、本発明の主題は、成分（ａ１）および（ａ２）を工程Ｉ）において、炭酸塩化合物（Ｃ）の存在下に溶剤および／または希釈剤の不存在下で反応させる方法である。

【００２８】

成分（ａ１）および（ａ２）の炭酸塩化合物（Ｃ）の存在下での反応のために適した溶剤および／または希釈剤は、当業者に自体公知であり、通常は非プロトン性極性溶剤である。そのような非プロトン性極性溶剤は、例えばＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－エチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、ジフェニルスルホン、およびそれらからなる混合物からなる群から選択される。したがって、本発明によれば、工程Ｉ）における成分（ａ１）および（ａ２）の反応を、炭酸塩化合物（Ｃ）の存在下で、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－エチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、ジフェニルスルホン、およびそれらからなる混合物からなる群から選択される非プロトン性極性溶剤の不存在下で行うことも有利であり、特に有利には、工程Ｉ）における成分（ａ１）および（ａ２）の反応は、炭酸塩化合物（Ｃ）の存在下で、非プロトン性極性溶剤の不存在下で行われる。

【００２９】

したがってまた、本発明の主題は、工程Ｉ）における成分（ａ１）および（ａ２）の反応を、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－エチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、ジフェニルスルホン、およびそれらからなる混合物からなる群から選択される非プロトン性極性溶剤の不存在下で行う方法である。

【００３０】

上記のように、成分（ａ１）および（ａ２）の反応は、炭酸塩化合物（Ｃ）の存在下で工程Ｉ）において、有利には溶剤および／または希釈剤の不存在下で行われる。その場合に、前記反応を溶融重合法において行うことが特に有利である。ポリアリールエーテルの製造のための溶融重合法は、例えば独国特許第２７４９６４５号明細書（ＤＥ２７４９６４５）および国際公開第２０１４／０３３３２１号パンフレット（ＷＯ２０１４／０３３３２１）において記載されている。

【００３１】

したがってまた、本発明の主題は、工程Ｉ）における成分（ａ１）および（ａ２）の反応を、炭酸塩化合物（Ｃ）の存在下に溶融重合法により行う方法である。

【００３２】

溶融重合法においては、成分（ａ１）および（ａ２）は、通常は溶融された形で互いに反応されることで、同様に溶融された形で存在する塩含有のポリマー（ｓＰ）が得られる。

【００３３】
成分（ａ１）および（ａ２）が溶融された形で存在する場合に、それは、該成分がそれらの融点を上回って存在することを意味する。
【００３４】
前記塩含有のポリマー（ｓＰ）が溶融された形で存在する場合に、それは、ポリアリールエーテルが部分晶質である場合に、該塩含有のポリマー（ｓＰ）が、得られたポリアリールエーテルの溶融温度を上回る温度で存在することを意味する。本発明によれば、ポリアリールエーテルが非晶質であることが有利である。「塩含有のポリマー（ｓＰ）が溶融された形で存在する」は、その場合に、該塩含有のポリマー（ｓＰ）が、得られたポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回って、有利にはそのガラス転移温度T_Gを上回って存在することを意味する。ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eおよびガラス転移温度T_Gについては、さらに以下に記載される実施形態および有利な事項が当てはまる。
【００３５】
したがって、本発明によれば、成分（ａ１）および（ａ２）の反応は、前記ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回る、有利にはそのガラス転移温度T_Gを上回る第１の温度$T_{1\text{-}I}$で行われる。
【００３６】
したがってまた、本発明の主題は、工程Ｉ）を、前記ポリアリールエーテルのガラス転移温度T_Gを上回る第１の温度$T_{1\text{-}I}$で実施する方法である。
【００３７】
ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eおよびポリアリールエーテルのガラス転移温度T_Gについては、さらに以下に記載される実施形態および有利な事項が当てはまる。
【００３８】
工程Ｉ）における成分（ａ１）および（ａ２）の反応が行われる第１の温度$T_{1\text{-}I}$は、例えば、２００℃～４００℃の範囲、有利には２５０℃～３５０℃の範囲である。
【００３９】
したがってまた、本発明の主題は、工程Ｉ）における第１の温度$T_{1\text{-}I}$が、２００℃～４００℃の範囲である方法である。
【００４０】
工程Ｉ）における成分（ａ１）および（ａ２）の反応が行われる温度$T_{1\text{-}I}$が、通常はポリアリールエーテルの分解温度を下回ることは自明である。好ましくは、前記第１の温度$T_{1\text{-}I}$は、前記ポリアリールエーテルの分解温度を少なくとも１℃、有利には少なくとも５℃、特に有利には少なくとも１０℃下回る。
【００４１】
工程Ｉ）においては、前記成分（ａ１）および成分（ａ２）は、好ましくは０．９～１．４の範囲の、特に有利には１．０～１．２の範囲の、殊に有利には１．０～１．１の範囲のモル比で互いに反応される。
【００４２】
したがってまた、本発明の主題は、工程Ｉ）における反応に際しての成分（ａ１）の成分（ａ２）に対するモル比が、０．９～１．４の範囲である方法である。
【００４３】
前記炭酸塩化合物（Ｃ）は、工程Ｉ）において、好ましくは、０．９～１．２２の、特に有利には１．０～１．１２の、殊に有利には１．０３～１．１０の、成分（ａ１）に対するモル比で存在する。
【００４４】
したがってまた、本発明の主題は、工程Ｉ）における炭酸塩化合物（Ｃ）の成分（ａ１）に対するモル比が、０．９～１．２２の範囲である方法である。
【００４５】
前記成分（ａ１）の成分（ａ２）に対するモル比は、前記炭酸塩化合物（Ｃ）の成分（ａ１）に対するモル比と同様に、工程Ｉ）における反応開始時のモル比、つまり成分（ａ１

）および（ａ２）ならびに炭酸塩化合物（Ｃ）が工程Ｉ）で互いに反応する前のモル比を基準とするものであることは自明である。

【００４６】

前記成分（ａ１）および（ａ２）は、本発明によれば混合混練機中で反応される。適切な混合混練機は、当業者に自体公知である。１軸スクリュー型または２軸スクリュー型混練機が有利であり、２軸スクリュー型混練機が特に有利である。さらに、反応温度で任意に気化する揮発性モノマーを混合混練機中に返送するために、前記混合混練機は、還流冷却器をさらに備えていることが有利である。

【００４７】

工程Ｉ）における成分（ａ１）および（ａ２）の反応のためには、例えば成分（ａ１）および（ａ２）が混合混練機中に装入され、引き続き炭酸塩化合物（Ｃ）が供給される。

【００４８】

この場合に、成分（ａ１）および（ａ２）を混合混練機中に固体形で供給し、次いでまずは溶融させて、引き続き炭酸塩化合物（Ｃ）を供給することが有利である。

【００４９】

さらに、炭酸塩化合物（Ｃ）を２つの成分（ａ１）または（ａ２）の１つと一緒に供給し、引き続きその２つの成分（ａ１）または（ａ２）の２つ目を添加することも可能である。

【００５０】

その場合に、炭酸塩化合物（Ｃ）を成分（ａ１）と一緒に供給することが有利である。一般的には、その後にまずは成分（ａ１）と炭酸塩化合物（Ｃ）とを反応させることで、ジアルコレートが形成される。引き続き、成分（ａ２）が添加される。

【００５１】

本発明によれば、成分（ａ１）および（ａ２）ならびに炭酸塩化合物（Ｃ）を、それぞれ粉末の形で事前混合し、この混合物を次に混合混練機に供給することが特に有利である。混合混練機中で、その後に該混合物が溶融され、成分（ａ１）および（ａ２）が反応される。

【００５２】

成分（ａ１）および（ａ２）は、液体形または固体形で混合混練機中に導入され得る。有利には、それらの成分は、固体形で混合混練機中に導入される。成分（ａ１）および／または（ａ２）が固体形で混合混練機中に導入される場合に、それらの成分は、例えば粉末または造粒物として混合混練機中に導入され得る。

【００５３】

前記混合混練機中での成分（ａ１）および（ａ２）の反応は、任意の時間をかけて行われ得る。有利には、前記混合混練機中での成分（ａ１）および（ａ２）の反応時間は、０．５時間～３．５時間の範囲、特に有利には１．５時間～３時間の範囲である。

【００５４】

成分（ａ１）および（ａ２）の炭酸塩化合物（Ｃ）の存在下での反応は、縮合反応である。そのような縮合反応は、当業者に自体公知である。

【００５５】

工程Ｉ）における成分（ａ１）および成分（ａ２）の炭酸塩化合物（Ｃ）の存在下での反応において、通常は、ポリアリールエーテルの他に、水、二酸化炭素、および塩（Ｓ）が形成される。

【００５６】

形成された水および形成された二酸化炭素は、反応の間に気体状成分として混合混練機から除去され得る。一般的に、ポリアリールエーテル中に塩（Ｓ）が残留するので、成分（ａ１）および（ａ２）の反応に際して、塩含有のポリマー（ｓＰ）が得られる。

【００５７】

前記塩含有のポリマー（ｓＰ）および塩（Ｓ）については、さらに以下に記載される実施形態および有利な事項が当てはまる。

【００５８】

成分（ａ１）
本発明によれば、成分（ａ１）は、少なくとも１種の芳香族ジヒドロキシ化合物である。例えば、前記成分（ａ１）は、
－　４，４’－ジヒドロキシビフェニル、
－　ジヒドロキシベンゼン類、特にヒドロキノンおよびレゾルシン、
－　ジヒドロキシナフタリン類、特に１，５－ジヒドロキシナフタリン、１，６－ジヒドロキシナフタリン、１，７－ジヒドロキシナフタリン、および２，７－ジヒドロキシナフタリン、
－　４，４’－ビフェノールとは別のジヒドロキシビフェニル類、特に２，２’－ビフェノール、
－　ビフェニルエーテル類、特にビス（４－ヒドロキシフェニル）エーテルおよびビス（２－ヒドロキシフェニル）エーテル、
－　ビスフェニルプロパン類、特に２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、および２，２－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、
－　ビスフェニルメタン類、特にビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、
－　ビスフェニルシクロヘキサン類、特にビス（４－ヒドロキシフェニル）－２，２，４－トリメチルシクロヘキサン、
－　ビスフェニルスルホン類、特にビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン、
－　ビスフェニルスルフィド類、特にビス（４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、
－　ビスフェニルケトン類、特にビス（４－ヒドロキシフェニル）ケトン、
－　ビスフェニルヘキサフルオロプロパン類、特に２，２－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、および
－　ビスフェニルフルオレン類、特に９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン
からなる群から選択される。
【００５９】
好ましくは、前記成分（ａ１）は、それぞれ成分（ａ１）の全質量に対して、少なくとも５０質量％、より有利には少なくとも６０質量％、特に有利には少なくとも８０質量％、特に少なくとも９５質量％の、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、およびビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホンからなる群から選択される少なくとも１種のジヒドロキシ成分を含有する。さらに特に有利には、前記成分（ａ１）は、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、およびビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホンからなる群から選択される少なくとも１種のジヒドロキシ成分からなる。
【００６０】
２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンは、ビスフェノールＡの名称でも知られている。ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホンは、ビスフェノールＳの名称でも知られている。
【００６１】
したがってまた、本発明の主題は、成分（ａ１）が、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、およびビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホンからなる群から選択される方法である。
【００６２】
成分（ａ２）
成分（ａ２）は、本発明によれば、２個のハロゲン置換基を有する少なくとも１種の芳香族スルホン化合物である。
【００６３】
そのような成分（ａ２）は、当業者に自体公知である。有利には、成分（ａ２）は、ジハロゲンジフェニルスルホンである。したがって、有利には、成分（ａ２）は、４，４’－ジクロロジフェニルスルホン、４，４’－ジフルオロジフェニルスルホン、４，４’－ジブロ

モジフェニルスルホン、２，２’－ジクロロジフェニルスルホン、および２，２’－ジフルオロジフェニルスルホンからなる群から選択され、特に有利には、成分（ａ２）は、４，４’－ジクロロジフェニルスルホンおよび４，４’－ジフルオロジフェニルスルホンからなる群から選択され、最も有利には、成分（ａ２）は、４，４’－ジクロロジフェニルスルホンである。

【００６４】

したがってまた、本発明の主題は、成分（ａ２）が、４，４’－ジクロロジフェニルスルホン、４，４’－ジフルオロジフェニルスルホン、４，４’－ジブロモジフェニルスルホン、２，２’－ジクロロジフェニルスルホン、および２，２’－ジフルオロジフェニルスルホンからなる群から選択される方法である。

【００６５】

炭酸塩化合物（Ｃ）

適切な炭酸塩化合物（Ｃ）は、当業者に自体公知である。有利には、前記炭酸塩化合物（Ｃ）は、アルカリ金属炭酸塩および／またはアルカリ土類金属炭酸塩である。好ましくは、炭酸塩化合物（Ｃ）は無水である。

【００６６】

したがって、有利には前記炭酸塩化合物（Ｃ）は、無水アルカリ金属炭酸塩であり、ここで無水炭酸ナトリウム、無水炭酸カリウムおよびそれらの混合物が特に有利であり、炭酸塩化合物（Ｃ）としては、無水炭酸カリウムが特に有利である。

【００６７】

塩含有のポリマー（ｓＰ）

工程Ｉ）において、塩含有のポリマー（ｓＰ）が得られる。

【００６８】

塩含有のポリマー（ｓＰ）は、ポリアリールエーテルおよび塩（Ｓ）を含有する。

【００６９】

「ポリアリールエーテル」とは、本発明によれば、ちょうど１種のポリアリールエーテルを意味するだけでなく、２種以上のポリアリールエーテルからなる混合物も意味する。

【００７０】

「塩（Ｓ）」とは、本発明の範囲においては、ちょうど１種の塩（Ｓ）を表すだけでなく、２種以上の塩（Ｓ）からなる混合物も表す。

【００７１】

例えば、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、それぞれ該塩含有のポリマー（ｓＰ）の全質量に対して、少なくとも５０質量％の、特に有利には少なくとも６０質量％の、より有利には少なくとも６５質量％の、殊に有利には少なくとも７０質量％のポリアリールエーテルを含有する。

【００７２】

さらに、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）が、それぞれ該塩含有のポリマー（ｓＰ）の全質量に対して、多くとも９９．９８質量％の、有利には多くとも９９質量％の、より有利には多くとも９０質量％の、特に有利には多くとも８０質量％のポリアリールエーテルを含有することが有利である。

【００７３】

有利には、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、それぞれ該塩含有のポリマー（ｓＰ）の全質量に対して、５０質量％～９９．９８質量％のポリアリールエーテル、特に有利には６０質量％～９９質量％のポリアリールエーテル、殊に有利には６５質量％～９０質量％のポリアリールエーテル、最も有利には７０質量％～８０質量％のポリアリールエーテルを含有する。

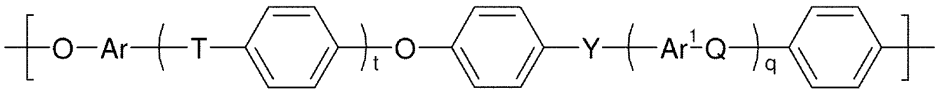
【００７４】

前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、通常は、それぞれ該塩含有のポリマー（ｓＰ）の全質量に対して、少なくとも０．０２質量％の、有利には少なくとも１質量％の、特に有利には少なくとも１０質量％の、殊に有利には少なくとも２０質量％の塩（Ｓ）を含有する。

【００７５】
例えば、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、それぞれ該塩含有のポリマー（ｓＰ）の全質量に対して、多くとも５０質量％の、有利には多くとも４０質量％の、より有利には多くとも３５質量％の、特に有利には多くとも３０質量％の塩（Ｓ）を含有する。
【００７６】
有利には、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、それぞれ該塩含有のポリマー（ｓＰ）の全質量に対して、０．０２質量％～５０質量％の塩（Ｓ）を含有し、特に有利には１質量％～４０質量％の塩（Ｓ）を含有し、殊に有利には１０質量％～３５質量％の、最も有利には２０質量％～３０質量％の塩（Ｓ）を含有する。
【００７７】
前記塩含有のポリマー（ｓＰ）が添加剤をさらに含有することが可能である。適切な添加剤は、当業者に自体公知である。そのような添加剤は、通常は、工程Ｉ）において成分（ａ１）および（ａ２）と反応し、かつ／または工程Ｉ）における成分（ａ１）および（ａ２）の反応は、添加剤の存在下に行われる。
【００７８】
前記塩含有のポリマー（ｓＰ）が添加剤をさらに含有する場合には、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、それぞれ該塩含有のポリマー（ｓＰ）の全質量に対して、一般的に０．０１質量％～１０質量％の添加剤、有利には０．０１質量％～７質量％の添加剤、特に有利には０．０１質量％～５質量％の添加剤を含有する。
【００７９】
１つの実施形態においては、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、追加の添加剤を含有しない。
【００８０】
さらに、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、炭酸塩化合物（Ｃ）を含有し得る。炭酸塩化合物（Ｃ）については、上記の実施形態および好ましい事項が当てはまる。前記塩含有のポリマー（ｓＰ）が炭酸塩化合物（Ｃ）含有する場合には、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、それぞれ該塩含有のポリマー（ｓＰ）の全質量に対して、０．０１質量％～２０質量％の範囲の、有利には０．０１質量％～５質量％の範囲の、特に有利には０．０１質量％～２質量％の範囲の炭酸塩化合物（Ｃ）を含有する。該炭酸塩化合物（Ｃ）は、前記塩（Ｓ）とは異なる。１つの実施形態においては、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、炭酸塩化合物（Ｃ）を含有しない。
【００８１】
通常は、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、それぞれ該塩含有のポリマー（ｓＰ）の全質量に対して、５０質量％～９９．９８質量％のポリアリールエーテルおよび０．０２質量％～５０質量％の塩（Ｓ）、有利には６０質量％～９９質量％のポリアリールエーテルおよび１質量％～４０質量％の塩（Ｓ）、特に有利には６５質量％～９０質量％のポリアリールエーテルおよび１０質量％～３５質量％の塩（Ｓ）、最も有利には７０質量％～８０質量％のポリアリールエーテルおよび２０質量％～３０質量％の塩（Ｓ）を含有する。
【００８２】
一般的に、ポリアリールエーテル、塩（Ｓ）および、任意に追加の添加剤、ならびに炭酸塩化合物（Ｃ）の合計は、１００％である。
【００８３】
前記塩含有のポリマー（ｓＰ）の粘度数は、一般的に、ＤＩＮ　５１５６２に従って１：１のフェノール／１，２－ジクロロベンゼン混合物中の塩含有のポリマー（ｓＰ）の０．０１ｇ／ｍｌの溶液のウベローデ粘度数測定により測定して、１５ｍｌ／ｇ～９０ｍｌ／ｇ、有利には２２．５ｍｌ／ｇ～７５ｍｌ／ｇ、特に有利には２６．２５ｍｌ／ｇ～７１．２５ｍｌ／ｇである。
【００８４】
前記塩含有のポリマー（ｓＰ）の粘度数は、通常は、脱塩されたポリマー（ｅＰ）の粘度数よりも低い。

【００８５】
塩（Ｓ）
一般的に、前記塩（Ｓ）は、カチオンおよびハロゲン化物イオン、有利にはカチオンおよび塩化物イオンを含む。ハロゲン化物イオンは、「ハロゲン化物アニオン」とも呼称される。塩化物イオンは、「塩化物アニオン」とも呼称される。
【００８６】
「カチオン」とは、本発明によれば、ちょうど１種のカチオンを意味するだけでなく、２種以上のカチオンからなる混合物も意味する。
【００８７】
「ハロゲン化物イオン」とは、本発明によれば、ちょうど１種のハロゲン化物イオンを意味するだけでなく、２種以上のハロゲン化物イオンからなる混合物も意味する。
【００８８】
一般的に、前記塩（Ｓ）は、炭酸塩化合物（Ｃ）として無機炭酸塩化合物（Ｃ）が使用される場合には、無機塩である。有利には、前記塩（Ｓ）は、炭酸塩化合物（Ｃ）としてアルカリ金属炭酸塩が使用される場合には、アルカリ金属ハロゲン化物である。最も好ましくは、前記塩（Ｓ）は、炭酸塩化合物（Ｃ）として炭酸カリウムおよび／または炭酸ナトリウムが使用される場合には、塩化カリウムおよび／または塩化ナトリウムである。
【００８９】
したがってまた、本発明の主題は、塩（Ｓ）が塩化カリウムおよび／または塩化ナトリウムを含有する方法である。
【００９０】
したがって、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）中の塩（Ｓ）の質量％は、該塩含有のポリマー（ｓＰ）中のハロゲン化物イオン、有利には塩化物イオンの質量％の計測により測定することができる。ハロゲン化物イオンの質量％とは、アニオン性ハロゲンの質量％を意味し、つまり遊離のハロゲン化物イオンの質量％を意味し、ポリマーに結合されたハロゲンの質量％を意味しない。相応の事項は、塩化物イオンの質量％についても当てはまる。これらは、イオン性塩素の質量％を基準とし、したがって遊離の塩化物イオンの質量％を基準とし、ポリマーに結合された塩素の質量％を基準とするものではない。
【００９１】
前記塩含有のポリマー（ｓＰ）中のハロゲン化物イオン、有利には塩化物イオンの質量％の測定のために、該塩含有のポリマー（ｓＰ）７００ｍｇをＮ－メチル－ピロリドン（ＮＭＰ）中に溶解させ、そして得られた溶液を、酢酸／アセトン混合物（酢酸対アセトンの比率：１：１）で希釈する。こうして得られた溶液を、硫酸または硝酸で酸性化し、引き続き０．０００２ｍｏｌ／ｌの硝酸銀溶液で電位差滴定され、その際、メチルオレンジが指示薬として使用される。電極としては、Ｍｅｔｒｏｈｍ社のＡｇ－Ｔｉｔｒｏｄｅが用いられる。
【００９２】
ハロゲン化物イオンの質量％を介して、引き続き、同様に塩（Ｓ）中に含まれるカチオンの、塩含有ポリマー（ｓＰ）中の質量％を算出することができる。そのための方法は、当業者に公知である。次いで塩含有のポリマー中のハロゲン化物イオンの質量％およびカチオンの質量％の合計から、塩含有のポリマー（ｓＰ）中の塩（Ｓ）の質量％を求めることができる。
【００９３】
以下に記載される脱塩されたポリマー（ｅＰ）中の塩（Ｓ）の質量％は、本発明によれば同様に測定される。
【００９４】
ポリアリールエーテル
ポリアリールエーテルは、当業者にはポリマークラスとして知られている。
【００９５】
本発明による有利なポリアリールエーテルは、一般式（Ｉ）：

【化１】



(I)

［式中、記号ｔ、ｑ、Ｑ、Ｔ、Ｙ、ＡｒおよびＡｒ^{1}は、以下の意味を有する：
ｔ、ｑは、互いに独立して、０、１、２または３を意味し、
Ｑ、Ｔ、Ｙは、互いに独立して、それぞれ化学結合、または－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ$_{2}$－、Ｓ＝Ｏ、Ｃ＝Ｏ、－Ｎ＝Ｎ－、および－ＣＲ^{a}Ｒ^{b}－から選択される基を意味し、ここで、Ｒ^{a}およびＲ^{b}は、互いに独立して、それぞれ水素原子、またはＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$－アルキル基、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{12}$－アルコキシ基もしくはＣ$_{6}$～Ｃ$_{18}$－アリール基を表し、かつＱ、ＴおよびＹの少なくとも１つは、－ＳＯ$_{2}$－を表し、かつ
Ａｒ、Ａｒ^{1}は、互いに独立して、６個～１８個の炭素原子を有するアリーレン基を意味する］の構成単位から構成されている。

【００９６】
Ｑ、ＴまたはＹが上述の前提条件のもとに化学結合である場合に、それは、左側に隣り合った基と右側に隣り合った基とが、互いに直接的に化学結合を介して結合されて存在することを意味するべきである。

【００９７】
好ましくは、式（Ｉ）中のＱ、ＴおよびＹは、確かに互いに独立して－Ｏ－および－ＳＯ$_{2}$－から選択されるが、ただし、Ｑ、ＴおよびＹからなる基の少なくとも１つが－ＳＯ$_{2}$－を表すものとする。これらのポリアリールエーテルは、ポリアリールエーテルスルホンである。

【００９８】
したがってまた、本発明の主題は、ポリアリールエーテルがポリアリールエーテルスルホンである方法である。

【００９９】
Ｑ、ＴまたはＹが－ＣＲ^{a}Ｒ^{b}－である場合は、Ｒ^{a}およびＲ^{b}は、互いに独立して、それぞれ水素原子またはＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$－アルキル基、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{12}$－アルコキシ基もしくはＣ$_{6}$～Ｃ$_{18}$－アリール基を表す。

【０１００】
有利なＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$－アルキル基には、１個～１２個の炭素原子を有する、直鎖状および分枝鎖状の飽和のアルキル基が含まれる。特に、以下の基：Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{6}$－アルキル基、例えばメチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｓ－ブチル、２－もしくは３－メチル－ペンチル、およびより長鎖の基、例えば非分枝鎖状のヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ラウリル、および１分岐または多分岐したそれらの類似体を挙げることができる。

【０１０１】
上述の使用可能なＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$－アルコキシ基中のアルキル基としては、１個～１２個の炭素原子を有するさらに先に定義されたアルキル基が該当する。好ましくは使用可能なシクロアルキル基には、特にＣ$_{3}$～Ｃ$_{12}$－シクロアルキル基、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロプロピルメチル、シクロプロピルエチル、シクロプロピルプロピル、シクロブチルメチル、シクロブチルエチル、シクロペンチルエチル、シクロペンチルプロピル、シクロペンチルブチル、シクロペンチルペンチル、シクロペンチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルジメチルおよびシクロヘキシルトリメチルが含まれる。

【０１０２】
ＡｒおよびＡｒ^{1}は、互いに独立して、Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{18}$－アリーレン基を意味する。さらに先に記載される出発物から出発して、Ａｒは、好ましくは、電子豊富な求電子的に容易に攻

撃可能な芳香族物質から誘導され、前記物質は、有利にはヒドロキノン、レゾルシン、ジヒドロキシナフタリン、特に２，７－ジヒドロキシナフタリン、および４，４’－ビスフェノールからなる群から選択される。好ましくは、Ar^1は、非置換のC_6－アリーレン基またはC_{12}－アリーレン基である。

【０１０３】

C_6～C_{18}－アリーレン基ＡｒおよびＡｒ^{1}として、特にフェニレン基、例えば１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基および１，４－フェニレン基、ナフチレン基、例えば１，６－ナフチレン、１，７－ナフチレン、２，６－ナフチレンおよび２，７－ナフチレン、ならびにアントラセン、フェナントレンおよびナフタセンから誘導されるアリーレン基が該当する。

【０１０４】

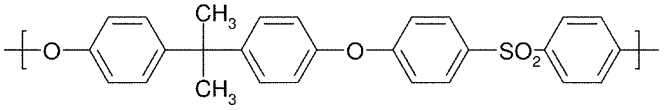
好ましくは、式（Ｉ）による有利な実施形態におけるＡｒおよびＡｒ^{1}は、互いに独立して、１，４－フェニレン、１，３－フェニレン、ナフチレン、特に２，７－ジヒドロキシナフチレン、および４，４’－ビスフェニレンからなる群から選択される。

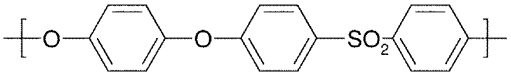
【０１０５】

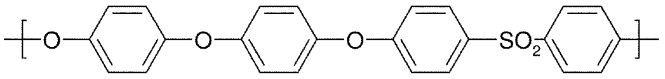
有利なポリアリールエーテルは、以下の構成単位Ｉａ～Ｉｏの少なくとも１つを、繰り返し構造単位として含むポリアリールエーテルである。

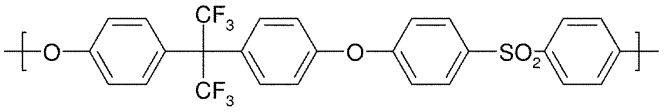
【０１０６】

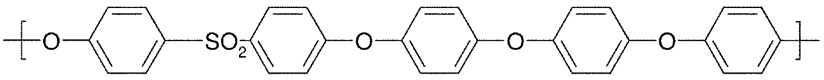
【化２】

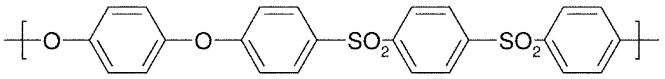

Ia

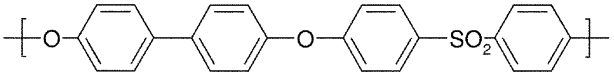

Ib

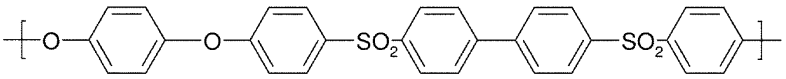

Ic

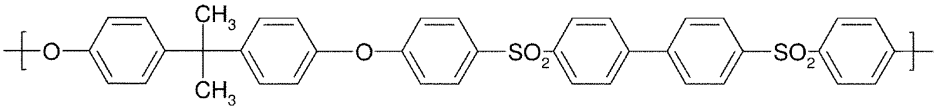

Id

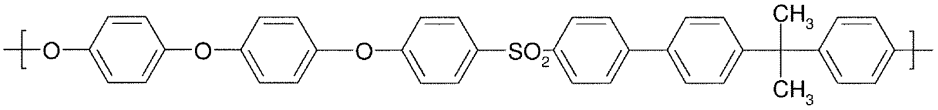

Ie

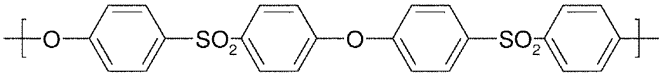

If


Ig


Ih

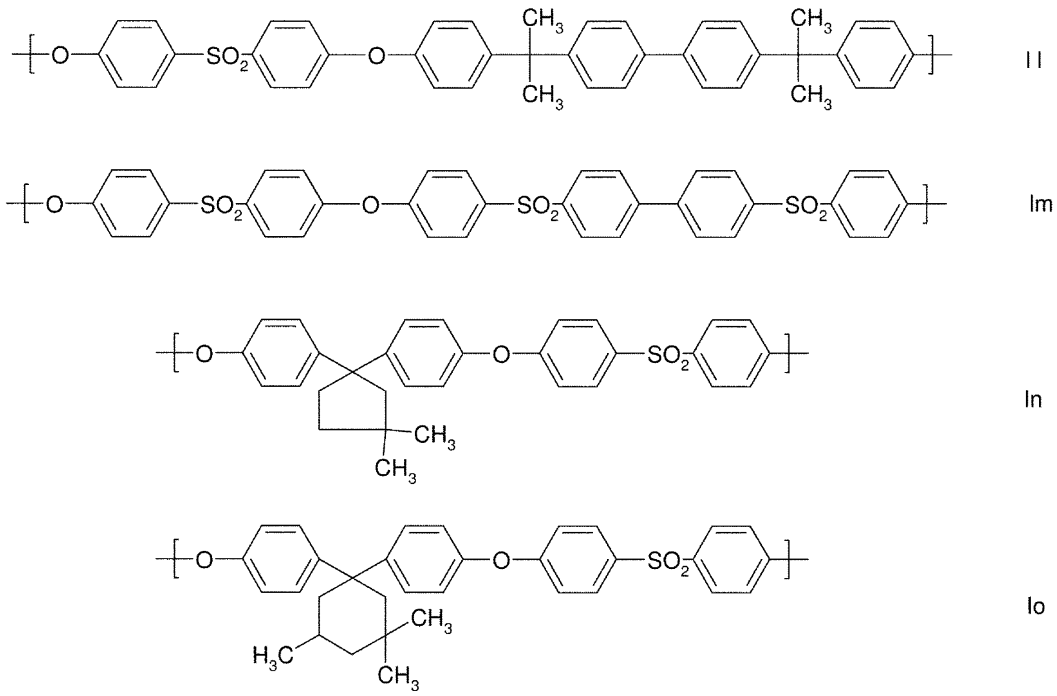

Ii


Ij


Ik

【０１０７】

【化３】



【０１０８】
前記の有利な構成単位Ｉａ～Ｉｏに加えて、ヒドロキノンに由来する１つ以上の１，４－フェニレン単位が、レゾルシンに由来する１，３－フェニレン単位、またはジヒドロキシナフタリンに由来するナフチレン単位により置き換えられているような構成単位が有利である。
【０１０９】
一般式（Ｉ）の構成単位としては、構成単位Ｉａ、ＩｇおよびＩｋが特に有利である。ポリアリールエーテルが、本質的に一般式（Ｉ）の１種類の構成単位から、特にＩａ、ＩｇおよびＩｋから選択される１つの構成単位から構成されている場合に、さらに特に有利である。
【０１１０】
特に有利な実施形態においては、Ａｒは１，４－フェニレンであり、ｔは１であり、ｑは０であり、Ｔは化学結合であり、かつＹはSO_2である。上述の繰返単位から構成される特に有利なポリアリールエーテルスルホンは、ポリフェニレンスルホン（ＰＰＳＵ）と呼称される（式Ｉｇ）。ポリフェニレンスルホンは、ポリビフェニルスルホン系ポリマーとも呼称される。
【０１１１】
さらに特に有利な実施形態においては、Ａｒは１，４－フェニレンであり、ｔは１であり、ｑは０であり、Ｔは$C(CH_3)_2$であり、かつＹはSO_2である。上述の繰返単位から構成される特に有利なポリアリールエーテルスルホンは、ポリスルホン（ＰＳＵ）と呼称される（式Ｉａ）。
【０１１２】
さらに特に有利な実施形態においては、Ａｒは１，４－フェニレンであり、ｔは１であり、ｑは０であり、ＴおよびＹはSO_2である。上述の繰返単位から構成される特に有利なポリアリールエーテルスルホンは、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳＵ）と呼称される（式Ｉｋ）。
【０１１３】
有利なポリアリールエーテルスルホンには、４００ｐｐｍ未満の、特に３００ｐｐｍ未満の、特に有利には２００ｐｐｍ未満の低下した含量のポリマーに結合されたハロゲン、特

に塩素を有するポリビフェニルスルホン系ポリマーも該当する。ポリマーに結合されたハロゲン、有利には塩素の含量の下限値は、通常は、少なくとも１０ｐｐｍである。これらのポリマーは、例えば国際公開第２０１４／３３３２１号パンフレット（ＷＯ２０１４／３３３２１）に記載される条件下で得られる。

【０１１４】

ＰＰＳＵ、ＰＳＵおよびＰＥＳＵ等の略記は、本発明の範囲においては、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　１０４３－１（プラスチック－識別文字および略記－第１部：基本ポリマーおよびそれらの個別の特性（Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆｅ－Ｋｅｎｎｂｕｃｈｓｔａｂｅｎ　ｕｎｄ　Ｋｕｒｚｚｅｉｃｈｅｎ－Ｔｅｉｌ　１：Ｂａｓｉｓ－Ｐｏｌｙｍｅｒｅ　ｕｎｄ　ｉｈｒｅ　ｂｅｓｏｎｄｅｒｅｎ　Ｅｉｇｅｎｓｃｈａｆｔｅｎ）（ＩＳＯ　１０４３－１：２００１）；ドイツ語版ＥＮ　ＩＳＯ　１０４３－１：２００２）に対応するものである。

【０１１５】

前記ポリアリールエーテルは、標準としての狭幅分布のポリメチルメタクリレートに対して溶剤ジメチルアセトアミド中でのゲル浸透クロマトグラフィーによって測定されて、好ましくは１００００ｇ／ｍｏｌ～１５００００ｇ／ｍｏｌの、特に１５０００ｇ／ｍｏｌ～１２００００ｇ／ｍｏｌの、特に有利には１８０００ｇ／ｍｏｌ～１０００００ｇ／ｍｏｌの質量平均分子量M_Wを有する。

【０１１６】

前記ポリアリールエーテルは、標準としての狭幅分布のポリメチルメタクリレートに対して溶剤ジメチルアセトアミド中でのゲル浸透クロマトグラフィーによって測定されて、１００００ｇ／ｍｏｌ～３５０００ｇ／ｍｏｌの数平均分子量M_nを有する。

【０１１７】

多分散性は、有利には１．９～７．５であり、特に有利には２．１～４である。

【０１１８】

さらに、前記ポリアリールエーテルは純物質において、好ましくは３５０℃／１１５０s^{-1}で、１００Ｐａ・ｓ～１０００Ｐａ・ｓの、有利には１５０Ｐａ・ｓ～３００Ｐａ・ｓの、特に有利には１５０Ｐａ・ｓ～２７５Ｐａ・ｓの見掛け溶融粘度を有する。

【０１１９】

前記溶融粘度は、キャピラリーレオメーターによって測定した。その場合に、３５０℃での見掛け粘度は、せん断速度の関数として、長さ３０ｍｍの円形キャピラリー、半径０．５ｍｍ、ダイの供給角度１８０°、溶融物の貯留容器の直径１２ｍｍ、および予熱時間５分を有するキャピラリー式粘度計（Ｇｏｅｔｔｆｅｒｔ社製キャピラリー式粘度計Ｒｈｅｏｇｒａｐｈ　２００３）において測定した。１１５０s^{-1}で測定された値が示されている。

【０１２０】

ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eは、通常は、動的示差熱量測定によって測定されて、１５０℃～２３０℃の範囲、有利には１５５℃～２３０℃の範囲、特に有利には１６０℃～１８０℃の範囲である。そのための方法は、当業者に公知である。

【０１２１】

ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eとは、本発明においては、ポリアリールエーテルおよび抽出剤（Ｅ）の全質量に対して２質量％～３０質量％の抽出剤（Ｅ）を含有するが、塩（Ｓ）を含有しない純粋なポリアリールエーテルのガラス転移温度を意味する。

【０１２２】

有利には、ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eとは、ポリアリールエーテルおよび抽出剤（Ｅ）の全質量に対して少なくとも１５質量％の抽出剤（Ｅ）を含有するが、塩（Ｓ）を含有しない純粋なポリアリールエーテルのガラス転移温度を意味する。

【０１２３】

したがって、ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eは、ポリアリールエーテルのガラス転移温度T_Gと同様に測定され得る。

【０１２４】

ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eは、ポリアリールエーテルのガラス転移温度T_Gを下回ることは自明である。

【０１２５】

したがってまた、本発明の主題は、ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eが、１５０℃～２３０℃の範囲である方法である。

【０１２６】

ポリアリールエーテルのガラス転移温度T_Gは、通常は、示差熱量分析（ＤＴＡ；ｄｉｆｆｅｒｅｎｔｉａｌ　ｃａｌｏｒｉｍｅｔｒｙ；ＤＳＣ、ここで詳細な測定法は、実施例部に見出すことができる）によって測定されて、１６０℃～２７０℃の範囲、有利には１７０℃～２５０℃の範囲、特に有利には１８０℃～２３０℃の範囲である。

【０１２７】

示差熱量分析によるガラス転移温度T_Gの測定方法は、当業者に自体公知である。

【０１２８】

ガラス転移温度T_Gとは、ポリアリールエーテルが冷却時にガラス状の固体へと固化する温度を意味する。

【０１２９】

したがってまた、本発明の主題は、ポリアリールエーテルのガラス転移温度T_Gが、１６０℃～２７０℃の範囲である方法である。

【０１３０】

本発明によるポリアリールエーテルは、通常は非晶質である。「非晶質」とは、本発明の範囲においては、該ポリアリールエーテルが、溶融温度T_Mを有さないことを意味する。該ポリアリールエーテルは、１つのガラス転移温度T_Gだけを有する。ガラス転移温度T_Gにおいて、該ポリアリールエーテルは、固体状態から溶融状態へと転移する。

【０１３１】

したがってまた、本発明の主題は、ポリアリールエーテルが非晶質である方法である。

【０１３２】

工程ＩＩ）

工程ＩＩ）において、工程Ｉ）で得られた塩含有のポリマー（ｓＰ）は、混合混練機から動的混合機を備える反応器へと移送される。移送の間に、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回る第２の温度$T_{2\text{-}II}$を有する。前記塩含有のポリマー（ｓＰ）が移送される反応器は、ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回る第３の温度$T_{3\text{-}II}$を有する抽出剤（Ｅ）を収容している。

【０１３３】

工程ＩＩ）において、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、混合混練機から前記反応器へと移送される。工程ＩＩ）における塩含有のポリマー（ｓＰ）の移送は、前記混合混練機から前記反応器へと、直接的にも間接的にも行うことができる。有利には、前記移送は直接的に行われる。

【０１３４】

工程Ｉ）において得られる塩含有のポリマー（ｓＰ）の混合混練機から反応器への間接的な移送が行われる場合に、例えば、工程Ｉ）において得られた塩含有のポリマー（ｓＰ）は、前記混合混練機から排出され、そして例えば造粒され、引き続き前記反応器中へと移送される。

【０１３５】

上記のように、工程Ｉ）において得られた塩含有のポリマー（ｓＰ）の前記混合混練機から前記反応器への移送は、有利には直接的に、すなわち中間工程無しに行われる。

【０１３６】

前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、前記混合混練機から前記反応器へと直接的に移送するために、当業者に公知のあらゆる方法に従って該混合混練機から排出され得る。好ましくは、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、塩含有の溶融物としてポンプを用いて導管を通じて前記反応器中へと移送される。そのための方法は、当業者に公知である。

【０１３７】
その排出された塩含有のポリマー（ｓＰ）は、その後に前記反応器へと直接的に移送される。移送の間に、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回る、有利にはそのガラス転移温度T_Gを上回る第２の温度$T_{2\text{-}II}$を有する。
【０１３８】
したがってまた、本発明の主題は、工程ＩＩ）における塩含有のポリマーが、前記ガラス転移温度T_Gを上回る第２の温度$T_{2\text{-}II}$を有する方法である。
【０１３９】
ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eおよびガラス転移温度T_Gについては、先に記載された実施形態および有利な事項が当てはまる。
【０１４０】
有利には、前記第２の温度$T_{2\text{-}II}$は、２００℃～４００℃の範囲、特に有利には２５０℃～３５０℃の範囲である。
【０１４１】
したがってまた、本発明の主題は、工程ＩＩ）における前記塩含有のポリマー（ｓＰ）の第２の温度$T_{2\text{-}II}$が、２００℃～４００℃の範囲である方法である。
【０１４２】
前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、それが工程ＩＩ）において混合混練機から反応器へと移送される間に、少なくとも部分的に冷却され得ることは自明のことである。この場合に、前記第２の温度$T_{2\text{-}II}$は、前記移送の間に変動する。しかしながら、その第２の温度は、前記移送全体の間に、ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回り、有利にはそのガラス転移温度T_Gを上回る。
【０１４３】
本発明のさらなる実施形態においては、工程ＩＩ）における塩含有のポリマー（ｓＰ）が有する第２の温度$T_{2\text{-}II}$は、工程Ｉ）において前記成分（ａ１）および（ａ２）が反応される第１の温度$T_{1\text{-}I}$と同じである。
【０１４４】
前記塩含有のポリマー（ｓＰ）が移送される反応器としては、当業者に公知のあらゆる動的混合機を備える反応器が適している。該反応器は、したがって好ましくは、ローター／ステーター原理に従って貫流方式において動作する反応器である。そのような反応器は、当業者に自体公知である。
【０１４５】
該反応器の動的混合機により、該反応器中に移送された塩含有のポリマー（ｓＰ）は微細な液滴に分配されると考えられる。それにより、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）の表面積はさらに増大され、これは、工程ＩＩＩ）における塩（Ｓ）の抽出をさらに改善する。前記塩含有のポリマー（ｓＰ）の液滴の大きさは、例えば１０μｍ～１００μｍの範囲である。
【０１４６】
動的混合機を備える反応器は、５０　１／ｓ～２０００　１／ｓの範囲、有利には１００　１／ｓ～１５００　１／ｓの範囲、特に有利には２００　１／ｓ～１０００　１／ｓの範囲、最も有利には３００　１／ｓ～７００　１／ｓの範囲のせん断速度を有することが有利である。
【０１４７】
前記せん断速度は、角速度ωおよび周速度を介して以下の式：
【数１】

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot \frac{n}{60}$$

$$v = \omega \cdot r$$

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h}$$

[式中、

ω は、角速度（半径／秒）であり、
n は、回転数（1／分）であり、
v は、周速度（m／s）であり、
r は、動的混合機、すなわちローターの最大半径（m）であり、
$\dot{\gamma}$ は、せん断速度（1／s）であり、かつ

h は、せん断ギャップ（m）であり、それは、反応器の内壁と動的混合機との間の最小間隔、つまりローターとステーターとの間の最小間隔を意味する]

により計算することができる。

【０１４８】

本発明によれば、前記反応器は、抽出剤（Ｅ）を収容している。

【０１４９】

「抽出剤（Ｅ）」は、本発明の範囲においては、ちょうど１種の抽出剤を意味するだけでなく、２種以上の抽出剤（Ｅ）からなる混合物も意味する。抽出剤（Ｅ）としては、原則的に、前記塩含有ポリマー（ｓＰ）中に含まれている塩（Ｓ）を溶解するすべての溶剤が適している。有利には、前記抽出剤（Ｅ）は、プロトン性溶剤を含有する。特に有利には、前記抽出剤（Ｅ）は水である。

【０１５０】

したがってまた、本発明の主題は、抽出剤（Ｅ）としてプロトン性溶剤が使用される方法である。

【０１５１】

一般的に、前記抽出剤（Ｅ）は、それぞれ該抽出剤（Ｅ）の全質量に対して、少なくとも５０質量％の、有利には少なくとも７０質量％の、特に有利には少なくとも８０質量％の、最も有利には９０質量％の水を含有する。最も有利には、前記抽出剤（Ｅ）は水からなる。

【０１５２】

したがってまた、本発明の主題は、抽出剤（Ｅ）が水を含有する方法である。

【０１５３】

本発明によれば、前記抽出剤（Ｅ）は、ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回る、有利にはそのガラス転移温度T_Gを上回る第３の温度$T_{3\text{-}II}$を有する。

【０１５４】

したがってまた、本発明の主題は、工程ＩＩ）における抽出剤（Ｅ）が、前記ガラス転移温度T_Gを上回る第３の温度$T_{3\text{-}II}$を有する方法である。

【０１５５】

好ましくは、前記抽出剤（Ｅ）の第３の温度$T_{3\text{-}II}$は、１６０℃～３００℃の範囲、特に有利には２００℃～２８０℃の範囲、殊に有利には２２０℃～２６０℃の範囲である。

【０１５６】

したがってまた、本発明の主題は、工程ＩＩ）における抽出剤（Ｅ）の第３の温度$T_{3\text{-}II}$が、１６０℃～３００℃の範囲である方法である。

【０１５７】
前記抽出剤（Ｅ）の第３の温度$T_{3\text{-}II}$は、ポリアリールエーテルの分解温度を下回ることは自明である。例えば、前記第３の温度$T_{3\text{-}II}$は、ポリアリールエーテルの分解温度を少なくとも１℃、有利には少なくとも５℃、特に有利には少なくとも１０℃下回る。
【０１５８】
前記第３の温度$T_{3\text{-}II}$は、前記第２の温度$T_{2\text{-}II}$および／または前記第１の温度$T_{1\text{-}I}$を上回り得る。同様に、前記第３の温度$T_{3\text{-}II}$は、前記第２の温度$T_{2\text{-}II}$および／または前記第１の温度$T_{1\text{-}I}$を下回ることができる。この実施形態が有利である。
【０１５９】
工程ＩＩ）における反応器中の圧力は、例えば６ｂａｒ～１００ｂａｒの範囲、有利には１０ｂａｒ～７０ｂａｒの範囲、特に有利には２０ｂａｒ～５０ｂａｒの範囲である。
【０１６０】
工程ＩＩＩ）
工程ＩＩＩ）において、前記塩（Ｓ）は、前記塩含有ポリマー（ｓＰ）から前記反応器において抽出剤（Ｅ）により抽出される。前記抽出は、ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回る第４の温度$T_{4\text{-}III}$で行われる。その場合に、脱塩されたポリマー（ｅＰ）が得られる。脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、ポリアリールエーテルを含有する。さらに、抽出剤（Ｅ）および塩（Ｓ）を含有する塩含有の抽出剤（ｓＥ）が得られる。工程ＩＩＩ）における塩含有ポリマー（ｓＰ）からの塩（Ｓ）の抽出は、ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回る、有利にはそのガラス転移温度T_Gを上回る第４の温度$T_{4\text{-}III}$で行われる。
【０１６１】
したがってまた、本発明の主題は、塩含有ポリマー（ｓＰ）からの塩（Ｓ）の抽出をポリアリールエーテルのガラス転移温度T_Gを上回る第４の温度$T_{4\text{-}III}$で行う方法である。
【０１６２】
好ましくは、前記第４の温度$T_{4\text{-}III}$は、１６０℃～３００℃の範囲、特に有利には２００℃～２８０℃の範囲、殊に有利には２２０℃～２６０℃の範囲である。
【０１６３】
したがってまた、本発明の主題は、工程ＩＩＩ）における第４の温度$T_{4\text{-}III}$が、１６０℃～３００℃の範囲である方法である。
【０１６４】
工程ＩＩＩ）における塩（Ｓ）の抽出の間の圧力は、例えば６ｂａｒ～１００ｂａｒの範囲、有利には１０ｂａｒ～７０ｂａｒの範囲、特に有利には２０ｂａｒ～５０ｂａｒの範囲である。
【０１６５】
前記第４の温度$T_{4\text{-}III}$は、前記第３の温度$T_{3\text{-}II}$および／または前記第２の温度$T_{2\text{-}II}$および／または前記第１の温度$T_{1\text{-}I}$を上回り得る。同様に、前記第４の温度$T_{4\text{-}III}$は、前記第３の温度$T_{3\text{-}II}$および／または前記第２の温度$T_{2\text{-}II}$および／または前記第１の温度$T_{1\text{-}I}$を下回り得る。
【０１６６】
したがってまた、本発明の主題は、前記第１の温度$T_{1\text{-}I}$、前記第２の温度$T_{2\text{-}II}$、前記第３の温度$T_{3\text{-}II}$、および前記第４の温度$T_{4\text{-}III}$が、ポリアリールエーテルのガラス転移温度T_Gを上回る方法である。
【０１６７】
したがって、前記塩（Ｓ）の抽出の間に、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、ポリアリールエーテルの軟化温度T_Eを上回り、有利にはそのガラス転移温度T_Gを上回る。したがって、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、工程ＩＩＩ）の抽出の間にも溶融されて存在する。
【０１６８】
工程ＩＩＩ）における、動的混合機を備える反応器中での前記塩含有のポリマー（ｓＰ）の滞留時間は、任意であってよい。例えば、前記滞留時間は、１秒～１００秒の範囲、有利には３秒～６０秒の範囲、特に有利には５秒～２０秒の範囲である。

【０１６９】
滞留時間とは、本発明の範囲においては、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）が反応器中に導入される時点と、得られた脱塩されたポリマー（ｅＰ）が反応器から取り出される時点との間の期間を意味する。
【０１７０】
工程ＩＩＩ）においては、抽出剤（Ｅ）および塩（Ｓ）を含有する塩含有の抽出剤（ｓＥ）が得られる。
【０１７１】
前記塩含有の抽出剤（ｓＥ）は、前記塩含有ポリマー（ｓＰ）から除去された塩（Ｓ）の一部を含有する。例えば、前記塩含有の抽出剤（ｓＥ）は、それぞれ該塩含有の抽出剤（Ｅ）の全質量に対して、０．１質量％～２０質量％の塩（Ｓ）、有利には０．５質量％～１０質量％の塩（Ｓ）、特に有利には１質量％～５質量％の塩（Ｓ）を含有する。
【０１７２】
さらに、前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）が得られる。前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、前記塩含有の抽出剤（ｓＥ）から、当業者に公知のあらゆる方法により分離することができる。有利には、前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、沈殿により前記塩含有の抽出剤（ｓＥ）から分離される。前記沈殿は、抽出と同じ反応器において行うことができ、同様に、その沈殿を沈殿槽中で実施することが可能であり、本発明によれば有利である。抽出に引き続き沈殿を組み合わせたこの原理は、当業者にはミキサーセトラー原理として知られている。沈殿の代わりに、遠心分離、デカンタまたは液体サイクロンによる遠心分離場において分離を行うことができる。そのための装置は、当業者に公知である。
【０１７３】
工程ＩＩ）およびＩＩＩ）を繰り返すことができる。この場合に、脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、再び抽出剤（Ｅ）と接触されて、抽出される。その場合に、さらなる塩（Ｓ）が前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）から除去される。
【０１７４】
工程ＩＩＩ）が繰り返される場合に、その工程は、好ましくはカスケードとして繰り返される。つまり、前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、沈殿槽中で前記塩含有の抽出剤（ｓＥ）から分離される。前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、沈殿槽中で溶融された形で存在し、そしてこの溶融された形で第２の反応器中に移送される。次いでこの第２の反応器中で、さらなる塩（Ｓ）が、前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）から抽出剤（Ｅ）による抽出により除去される。この第２の反応器に続いて有利には、第２の沈殿槽があり、その沈殿槽中で、前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）が、前記得られた塩含有の抽出剤（ｓＥ）から分離される。任意選択で、前記第２の沈殿槽に続いて、さらなる反応器およびさらなる沈殿槽があってよく、それらの中で、さらなる塩（Ｓ）が前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）から除去される。
【０１７５】
工程ＩＩＩ）において得られる前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）が、工程Ｉ）において得られた塩含有のポリマー（ｓＰ）よりも少ない塩（Ｓ）を含有することは自明である。
【０１７６】
一般的に、前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、なおも微量の塩（Ｓ）を含有する。「微量の塩（Ｓ）」とは、本発明においては、それぞれ前記脱塩されたポリマーの全質量に対して、最大で１５０質量ｐｐｍの、有利には最大で１００質量ｐｐｍの、特に有利には最大で８０質量ｐｐｍの、最も有利には最大で５０質量ｐｐｍの塩（Ｓ）の、前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）中の塩含量を意味する。
【０１７７】
一般的に、前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、それぞれ該脱塩されたポリマー（ｅＰ）の全質量に対して、０．０１質量ｐｐｍ～１５０質量ｐｐｍの塩（Ｓ）、有利には０．１質量ｐｐｍ～１００質量ｐｐｍの、特に有利には１質量ｐｐｍ～８０質量ｐｐｍの、殊に有利には５質量ｐｐｍ～５０質量ｐｐｍの塩（Ｓ）を含有する。

【０１７８】
したがって、通常は、前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、それぞれ前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）の全質量に対して、最大で１５０質量ｐｐｍの、有利には最大で１００質量ｐｐｍの、特に有利には最大で８０質量ｐｐｍの、最も有利には最大で５０質量ｐｐｍの塩（Ｓ）を含有する。
【０１７９】
したがってまた、本発明の主題は、工程ＩＩＩ）において得られた脱塩されたポリマー（ｅＰ）が、該脱塩されたポリマー（ｅＰ）の全質量に対して、最大で１５０質量ｐｐｍの塩（Ｓ）を含有する方法である。
【０１８０】
前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）中の塩（Ｓ）の含量の下限値は、一般的に、該脱塩されたポリマー（ｅＰ）の全質量に対して、０．０１質量ｐｐｍ、有利には０．１質量ｐｐｍ、特に有利には１質量ｐｐｍ、殊に有利には５質量ｐｐｍである。
【０１８１】
本発明の特に有利な実施形態においては、前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、塩（Ｓ）をほぼ含まない。「ほぼ含まない」とは、本発明の範囲においては、前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）が、該脱塩されたポリマー（ｅＰ）の全質量に対して、最大で１５質量ｐｐｍの、有利には最大で１０質量ｐｐｍの、特に有利には最大で５質量ｐｐｍの塩（Ｓ）を含有することを意味する。
【０１８２】
工程ＩＩＩ）の後に、前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、通常は溶解された形で含まれる。次いで、前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、例えばストランド造粒または水中造粒によって、好ましくは乾燥および造粒される。引き続き、前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、例えば乾燥され得る。その乾燥のためには、原則的に当業者に公知のあらゆる方法が適している。例えば、前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、高められた温度で乾燥され得る。有利には、１５０℃～１６０℃の範囲の温度であり、特に有利には１００℃～１５０℃の範囲の温度である。乾燥時の温度は、通常は、ポリアリールエーテルのガラス転移温度T_Gを下回り、有利にはその軟化温度T_Eを下回る。その乾燥は、任意に低減された圧力下で行われ得る。
【０１８３】
本発明によれば、有利には、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）は、溶融重合法において製造される。したがって、前記塩含有のポリマー（ｓＰ）と、それにより前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）も、有利にはＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－エチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、ジフェニルスルホン、およびそれらからなる混合物からなる群から選択される非プロトン性極性溶剤を含有しない。特に有利には、前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、非プロトン性極性溶剤を含有しない。
【０１８４】
したがって、本発明の主題は、本発明による方法により得られる脱塩されたポリマー（ｅＰ）であって、該脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、０質量ｐｐｍ～１００質量ｐｐｍの、有利には０質量ｐｐｍ～２０質量ｐｐｍの、特に有利には０質量ｐｐｍ～１０質量ｐｐｍの、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－エチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、ジフェニルスルホンおよびそれらからなる混合物からなる群から選択される非プロトン性極性溶剤を含有し、最も有利には非プロトン性極性溶剤を含有せず、かつ１５０質量ｐｐｍ未満の、有利には１００質量ｐｐｍ未満の、より有利には８０質量ｐｐｍ未満の、最も有利には５０質量ｐｐｍ未満の塩（Ｓ）を含有し、前記質量ｐｐｍは、それぞれ前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）の全質量を基準とする、脱塩されたポリマー（ｅＰ）である。
【０１８５】
したがってまた、本発明の主題は、本発明による方法により得られる脱塩されたポリマー

（ｅＰ）である。
【０１８６】
さらに、本発明の主題は、本発明による方法により得られる脱塩されたポリマー（ｅＰ）であって、０質量ｐｐｍ～１００質量ｐｐｍの、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－エチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、ジフェニルスルホンおよびそれらからなる混合物からなる群から選択される非プロトン性極性溶剤を含有し、かつ１５０質量ｐｐｍ未満の塩（Ｓ）を含有し、前記質量ｐｐｍは、それぞれ前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）の全質量を基準とする、脱塩されたポリマー（ｅＰ）である。
【０１８７】
前記本発明による方法により得られる脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、好ましくは３５０℃／１１５０s^{-1}で、１００Ｐａ・ｓ～１０００Ｐａ・ｓの、有利には１５０Ｐａ・ｓ～３００Ｐａ・ｓの、特に有利には１５０Ｐａ・ｓ～２７５Ｐａ・ｓの見掛け溶融粘度を有する。
【０１８８】
前記溶融粘度は、キャピラリーレオメーターによって測定した。その場合に、３５０℃での見掛け粘度は、せん断速度の関数として、長さ３０mmの円形キャピラリー、半径０．５mm、ダイの供給角度１８０°、溶融物の貯留容器の直径１２mm、および予熱時間５分を有するキャピラリー式粘度計（Ｇｏｅｔｔｆｅｒｔ社製キャピラリー式粘度計Ｒｈｅｏｇｒａｐｈ ２００３）において測定した。１１５０s^{-1}で測定された値が示されている。
【０１８９】
本発明による方法により脱塩されたポリマー（ｅＰ）の粘度数は、一般的に、ＤＩＮ ５１５６２に従って１：１のフェノール／１，２－ジクロロベンゼン混合物中の塩含有のポリマー（ｓＰ）の０．０１ｇ／ｍｌの溶液のウベローデ粘度数測定により測定して、２０ｍｌ／ｇ～１２０ｍｌ／ｇ、有利には３０ｍｌ／ｇ～１００ｍｌ／ｇ、特に有利には３５ｍｌ／ｇ～９５ｍｌ／ｇである。
【０１９０】
本発明による方法により得られる脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、成形材料、繊維、シート、被覆または成形部材の製造のために適している。前記脱塩されたポリマー（ｅＰ）は、特に、ポリマーマトリックスの高い純度が望ましい用途のために、例えば食品分野における、膜分野での、または電子工学における用途のために適している。
【０１９１】
実施例
略語
ＤＨＤＰＳ ジヒドロキシジフェニルスルホン
ＤＣＤＰＳ ジクロロジフェニルスルホン
ＮＭＰ Ｎ－メチル－２－ピロリドン
ＶＺ 粘度数
【０１９２】
測定方法
軟化温度T_E
軟化温度は、ＤＳＣによって測定した。それぞれの試料を、２０ｂａｒで圧密な坩堝中に量り取り、２Ｋ／分で２回昇温した。３回目の昇温（２Ｋ／分および１Ｋ／８０ｓの変調の影響）において、測定曲線を記録した。前記軟化温度は、純粋なポリマーでも、近似的には塩含有のポリマーｓＰでも、１０ｇのｓＰを１ｌの水と９５℃で２４時間にわたり接触させることによって測定することができる。塩含有のポリマー中の塩含量は、それにより約１％の塩にまで低減される。水および溶解された塩からなる液相の分離後に、この処理により２０％から３０％の間の水、約１％の塩、および残りの（６９％～７９％）ポリアリールエーテルが造粒物中に存在する。この水および塩を帯びた状態で、上述の方法に

よりＤＳＣ測定を実施して、軟化温度の近似を得ることができる。ＤＳＣ測定曲線から、その後にガラス様状態から液体状態への転移を表す２つの温度を測定することができる。そのうち、低い方の温度が軟化温度であり、高い方の温度がガラス転移温度である。ポリマーの界面の大きさが増大すると、軟化温度に関する信号はより明らかになる。そのため、塩含有のまたは純粋なポリマーをまずは５０μｍの粒度を有する粉末が得られるまで微細化し、引き続き上述の指示に従い水と接触させ、表面水を分離し、そして湿った水を帯びたポリマーにＤＳＣ測定を行うことによって、軟化温度を測定することが有利である。水中に分散されたポリマーの場合のように界面が非常に大きい場合に、前記第２の信号は完全に無くなり、該ポリマーは、軟化温度以降では液体に相応した挙動をとる。

【０１９３】

粘度数

前記ＶＺは、ＤＩＮ　５１５６２－１：１９９９－０１に従って１：１のフェノール／１，２－ジクロロベンゼン混合物中の塩含有のポリマー（ｓＰ）の０．０１ｇ／ｍｌの溶液のウベローデ粘度数測定により測定した。

【０１９４】

塩含量

イオンで存在する塩素を滴定により測定した。こうして測定された塩素含量をもとに、塩化カリウム濃度を測定した。約１００ｍｇ～５００ｍｇのポリマー試料をガラスビーカー中に量り取り、ＮＭＰで溶解させた。次いで、該試料を酢酸／アセトン（１：１）で希釈した。滴定のために、このポリマー溶液にメチルオレンジを加え、硫酸または硝酸で酸性化させた。引き続き、硝酸銀溶液（０．００１ｍｏｌ／ｌ）で電位差滴定した。標準液の消費量は、１ｍｌを下回らなかった。

【０１９５】

試験１（本発明による）

モノマーＤＨＤＰＳおよびＤＣＤＰＳを、炭酸カリウムの存在下で、ＤＨＤＰＳ：ＤＣＤＰＳのモル比１：１．００５およびＤＨＤＰＳ：炭酸カリウムのモル比１：１．０６において重合させた。重合は、溶剤の不存在下に混合混練機中で２９０℃の第１の温度$T_{1\text{-}I}$で実施した。

【０１９６】

こうして得られた塩含有のポリマー（ｓＰ１）は、５２ｍｌ／ｇのＶＺを有し、２４．３％（２４３０００ｐｐｍ）の塩化カリウムを含有していた。

【０１９７】

その後に、該塩含有のポリマーｓＰ１を造粒し、冷やした。

【０１９８】

搬送のために、ｓＰ１を再び溶融し、３１０℃の温度$T_{2\text{-}II}$に至らしめ、この温度で動的混合機を備える反応器中に計量供給した。該動的混合機は、２４０℃の$T_{3\text{-}II}$の温度を有する水を収容していた。２相に分離した懸濁液が得られた。塩の抽出は、２４１℃の温度$T_{4\text{-}II}$で行った。動的混合機の回転数は、１分間当たりに１５７回転であった。反応器中の滞留時間は、４７秒間であった。

【０１９９】

抽出は、全体で３回、上記のように実施した。しかしながら、２回目および３回目の抽出に際しては、回転数を、１分間当たりに１３０回転にまで低下させたが、滞留時間は一定に保持した。塩化カリウム含量は、１回目の抽出後には５２００ｐｐｍであり、２回目の抽出後には１４８ｐｐｍであり、３回目の抽出後には２０ｐｐｍ未満であった。

【０２００】

前記脱塩化されたポリマー（ｅＰ１）の軟化温度は、１６６℃であった。

【０２０１】

試験２（本発明による）

モノマーＤＨＤＰＳおよびＤＣＤＰＳを、炭酸カリウムの存在下で、ＤＨＤＰＳ：ＤＣＤＰＳのモル比１：１．００５およびＤＨＤＰＳ：炭酸カリウムのモル比１：１．０６にお

いて重合させた。重合は、溶剤の不存在下に混合混練機中で２９０℃の第１の温度$T_{1\text{-}I}$で実施した。

【０２０２】

こうして得られた塩含有のポリマー（ｓＰ１）は、４７ｍｌ／ｇのＶＺを有し、２４．３％（２４３０００ｐｐｍ）の塩化カリウムを含有していた。

【０２０３】

その後に、該塩含有のポリマーｓＰ１を造粒し、冷やした。

【０２０４】

搬送のために、ｓＰ１を再び溶融し、３１０℃の温度$T_{2\text{-}II}$に至らしめ、この温度で動的混合機を備える反応器中に計量供給した。該動的混合機は、２３０℃の$T_{3\text{-}II}$の温度を有する水を収容していた。２相に分離した懸濁液が得られた。塩の抽出は、２４０℃の温度$T_{4\text{-}II}$で行った。動的混合機の回転数は、１分間当たりに１５７回転であった。反応器中の滞留時間は、４７秒間であった。

【０２０５】

抽出は、全体で３回、上記のように実施した。塩化カリウム含量は、１回目の抽出後には７９３０ｐｐｍであり、２回目の抽出後には３７０ｐｐｍであり、３回目の抽出後には４８ｐｐｍであった。

【０２０６】

前記脱塩化されたポリマー（ｅＰ１）の軟化温度は、１６６℃であった。

フロントページの続き

弁理士　二宮 浩康
(74)代理人　100162880
弁理士　上島 類
(72)発明者　ズィーモン グラムリヒ
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カール－ボッシュ－シュトラーセ ３８
(72)発明者　アーヒム シュタマー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カール－ボッシュ－シュトラーセ ３８
(72)発明者　アンゲラ ウルツヘーファー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カール－ボッシュ－シュトラーセ ３８
(72)発明者　フランク ニーダーマイアー
ドイツ連邦共和国 ラーデンブルク ルイーゼンシュトラーセ ３０
(72)発明者　ミヒェル ガスマン
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カール－ボッシュ－シュトラーセ ３８

審査官　佐藤 のぞみ
(56)参考文献　特表２００４－５２６８５９（ＪＰ，Ａ）
特表２０１３－５０２４７６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－１０２６９９（ＪＰ，Ａ）
特表２０１５－５２６５７９（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ ６５／００－６５／４８
Ｃ０８Ｇ ７５／００－７５／３２